

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Membrane poliammidiche nanofibrose:
produzione mediante elettrofilatura e
applicazione come ritardante di fiamma**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Stefano Merighi

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Laura Mazzocchi

Juri Belcari

Emanuele Maccaferri

Indice

Capitolo 1 - INTRODUZIONE	1
1.1 – MATERIALI COMPOSITI E LORO CLASSIFICAZIONE	1
1.2 – CLASSIFICAZIONE MATERIALI COMPOSITI	2
1.3 – MATRICE POLIMERICA	2
1.4 – RESINA EPOSSIDICA	4
1.4.1 - Cinetica di reazione di reticolazione di una resina epossidica	6
1.5 – RINFORZO FIBROSO	7
1.5.1 – Nanofibre e elettrofilatura	9
1.6 – CARATTERISTICHE E PROBLEMATICHE DEI MATERIALI COMPOSITI	13
1.6.1 – Delaminazione	14
1.6.2 – Infiammabilità dei polimeri	17
1.6.3 – Cono-calorimetro	18
Capitolo 2 – SCOPO	20
Capitolo 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE	22
3.1 – PREPARAZIONE DI NANOFIBRE <i>META</i> -ARAMMIDICHE	22
3.2 – EFFETTO DEL SALE SULLA MORFOLOGIA DELLE NANOFIBRE DI PMIA	23
3.3 – EFFETTO DEL SALE SULLE PROPRIETÀ DELLE NANOFIBRE	28
3.3.1 – Analisi TGA su nanofibre lavate e non lavate	28
3.3.2 – Analisi DSC su nanofibre lavate e non lavate	33
3.4 – PROVE DI TRAZIONE DELLE MEMBRANE NANOFIBROSE	34
3.5 – STUDIO CINETICO RELATIVO ALLA REAZIONE DI RETICOLAZIONE DI RESINA EPOSSIDICA IN PRESENZA DI NANOFIBRE LAVATE E NON LAVATE	40
3.6 – PROVE DI RESISTENZA ALLA FIAMMA AL CONO-CALORIMETRO	54
Capitolo 4 – CONCLUSIONI	65

Capitolo 5 – PARTE SPERIMENTALE	67
5.1 – REAGENTI E MATERIALI	67
5.2 – STRUMENTI E METODI	67
5.3 – PREPARAZIONE CAMPIONI	68
5.3.1 – Preparazione soluzioni PMIA	68
5.3.2 – Prove di trazione di membrane nanofibrose	69
5.3.3 – Preparazione provini in fibra di carbonio per prova al cono calorimetro	69
5.3.4 – Preparazione provini in legno per prova al cono calorimetro	71
Capitolo 6 – BIBLIOGRAFIA	72

1 Introduzione

1.1 Materiali compositi e loro classificazione

Lo sviluppo e lo studio di nuovi materiali sono da sempre stati alla base dell'avanzamento umano e degli standard di vita. Guardando alla storia della civiltà umana si nota che lo sviluppo di questa coincide con l'uso di nuovi materiali utilizzati in campo sociale, scientifico e tecnologico. In generale quindi la capacità di creare nuovi materiali riflette la possibilità stessa dell'uomo di trasformare la natura.

Al momento fra i materiali più innovativi e di interesse ci sono le plastiche ad alte prestazioni e compositi, i quali sono diventati una parte fondamentale della vita delle persone in molti campi sostituendo egregiamente i materiali tradizionali, come per esempio i metalli, che eguagliano o superano in prestazioni.

Lo studio dei materiali è una scienza multidisciplinare e passa dallo spiegare le proprietà macroscopiche del materiale, alla sua composizione chimica e struttura interna, fino a sviluppare processi di produzione design e applicazione di nuovi materiali. E' infatti sempre più importante il concetto di correlazione fra proprietà e struttura che sta alla base della possibilità di modulazione delle proprietà di materiali complessi e multicomponente come i compositi, e che rappresenta uno stadio fondamentale nella moderna concezione del cosiddetto "design of materials" che, al fine di rispondere alle richieste di un mercato sempre più esigente, indirizza lo sviluppo della progettazione di un determinato oggetto anche sulla base delle caratteristiche del materiale utilizzato al fine di sfruttarne appieno le prestazioni.

Una delle definizioni presenti in letteratura di materiale composito è: *"Composite materials are new materials that are combinations of different types of materials, such as organic polymers, inorganic non-metal or metal and so on, through compound technology. It not only retains the key feature of the original component materials, but also gets the performances that are not depicted by the original components through the combined effects. Materials designing can make the performances of each component to mutual supplement and interrelate to each other, thus produce a new superiority of performance, which has essential differences from general materials mixed simply up"* [1].

Un composito è quindi un materiale costituito da due o più componenti che nel processo di produzione non solo mantiene le caratteristiche ma mostra anche nuove proprietà che non sono presenti nei componenti originali. I materiali compositi dovrebbero possedere le

seguenti caratteristiche: a livello microscopico il materiale è non omogeneo e possiede un'interfaccia distinta; le proprietà del composito sono migliori di quelle del materiale originale; la frazione in volume dei singoli componenti deve essere maggiore del 10% [2]. In funzione dell'azione che svolgono all'interno del composito, i suoi componenti sono identificati come matrice o rinforzo e le proprietà finali del materiale sono molto dipendenti dal tipo di matrice e rinforzo utilizzati ma anche da come le due parti interagiscono tra loro. Di norma, la resistenza e il modulo del materiale di rinforzo sono molto migliori di quelle della matrice e questo rende il rinforzo il componente che sopporta lo sforzo a cui è sottoposto il prodotto. E' però necessario che matrice e rinforzo abbiano buona affinità in modo da distribuire uniformemente il carico applicato e trasferirlo efficacemente dalla matrice al rinforzo per poter ottenere prestazioni ottimali. In questo senso è infatti possibile identificare tre differenti fasi che hanno un importante risvolto sulla prestazione finale del composito, vale a dire:

1. La matrice: è la fase continua che fornisce la forma macroscopica all'oggetto e che per prima si fa carico delle sollecitazioni esterne: può essere di origine metallica, inorganica non metallica e polimerica;
2. Il rinforzo è la fase dispersa ed è impregnato nella matrice, agisce da modificatore delle proprietà della matrice stessa: esempi sono materiali particellari o fibrosi come fibra di vetro, carbonio o organica.
3. Interfaccia: è la fase che si trova tra rinforzo e matrice ed è costituita da una struttura complessa che differisce dalla frazione massiva di entrambi; si forma durante il processo di produzione ed è la maggiore responsabile del raggiungimento di prestazioni ottimali del materiale composito.

1.2 Classificazione di materiali compositi

Da un punto di vista applicativo esistono due tipi principali di materiali: materiali strutturali e materiali funzionali. Per un materiale strutturale le proprietà fondamentali sono quelle meccaniche come resistenza, rigidità e deformazione mentre per un materiale funzionale sono il comportamento in risposta a stimoli come suono, luce, calore, campi magnetici ed elettrici [2]. Diverse sono le possibilità di classificazione dei materiali compositi.

In base al processo di produzione, si dividono in:

- laminati;

- poltrusi;
- filament winding;
- RTM;
- iniezione.

La classificazione dei compositi può anche essere fatta in base a:

1. **Composizione chimica della matrice:** compositi a matrice metallica, compositi a matrice inorganica non metallica, compositi a matrice polimerica e compositi a matrice ceramica. Le matrici polimeriche, di interesse per il presente lavoro, possono essere poi divise in resine termoplastiche e resine termoindurenti e possono essere formate da un solo componente o essere multicomponente.
2. **Forma della fase dispersa:** composito rinforzato con fibre continue, composito rinforzato con tessuto fibroso intrecciato, composito rinforzato con fibra corta, composito rinforzato con particelle, composito rinforzato con nano fibre e composito rinforzato con nano particelle.
3. **Materiale della fibra di rinforzo:** compositi di fibra di carbonio, compositi di fibra di vetro, compositi di fibra organica, compositi di fibre di boro, compositi rinforzati con fibre di origine naturale (cotone, juta canapa, ecc.) o silicone e compositi di fibra ibrida.

1.3 Matrice polimerica

In generale il ruolo della matrice in un composito è quello di mantenere la forma macroscopica, trasferire lo stress verso il rinforzo, fungere da barriera ad eventuali contaminanti chimici (oli, solventi, ecc.) e umidità, oltre a proteggere la superficie del rinforzo dalla degradazione. Le caratteristiche meccaniche del polimero utilizzato come matrice sono quindi determinanti per la prestazione finale del composito.

Le matrici polimeriche utilizzate comunemente in ambito industriale possono essere sia a base di polimeri termoplastici che termoindurenti.

Nei polimeri termoplastici le molecole sono legate tramite legami chimici e interagiscono tramite legami secondari deboli o forze intermolecolari, come forze di van der Waals o legami idrogeno: possono dare luogo all'instaurarsi di soli concatenamenti fisici, e saranno quindi caratterizzate dalla sola transizione vetrosa (T_g), o eventualmente anche di fasi cristalline e mostreranno quindi in aggiunta anche una temperatura di fusione della fase cristallina (T_m). Con l'applicazione di calore è possibile portare il polimero al di sopra della

sua T_g , o T_m se fosse il caso, e, se sono applicate forze esterne, le singole macromolecole possono muoversi liberamente fluendo e cambiando la forma del materiale. Se raffreddate le macromolecole possono invece essere bloccate nella nuova configurazione ed ottenere una nuova forma a temperatura ambiente (o di esercizio). Per questo motivo un polimero termoplastico può essere rammollito (o fuso) e modificato più di una volta. Nei polimeri termoindurenti invece le molecole sono chimicamente legate tra loro e formano una struttura rigida e tridimensionale. Una volta che i legami covalenti intermolecolari si sono formati durante la fase di reticolazione, detta cura, questi non possono più essere rotti e il materiale ottenuto non può più essere rammollito o fuso con l'applicazione di una fonte di calore esterna. La densità dei punti di reticolazione intermolecolari ha inoltre un notevole effetto sulle proprietà finali della resina: se il loro numero è basso, la resina termoindurente non è troppo rigida e rammollisce senza però fluire, se il loro numero è elevato il sistema è estremamente rigido e fragile e benché possa avere elevate proprietà meccaniche, la sua fragilità ne limita fortemente l'utilizzo. Fra le matrici termoindurenti più comuni si trovano le resine epossidiche.

1.4 Resina epossidica

Le resine epossidiche possiedono eccellenti proprietà meccaniche, ottima resistenza chimica, all'umidità ed alla corrosione, oltre a buone proprietà termiche, di adesione ed elettriche. Le resine epossidiche hanno molte applicazioni tra cui il *coating*, l'utilizzo come adesivo e come matrice in materiali compositi a base di fibra di carbonio e vetro.

Il prodotto finito è generalmente costituito di vari componenti, comprensivi di additivi e riempitivi, ma la resina in sé si ottiene per reticolazione di un prepolimero, che può avere varia origine ma contiene sempre almeno due terminali costituiti da un gruppo epossidico, e un agente reticolante, o comunemente detto "indurente". Il prepolimero è formato da molecole costituite da unità alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche contenenti residui epossidici, vale a dire anelli a tre termini costituiti da due atomi di carbonio e un atomo di ossigeno: in funzione della lunghezza di tali unità il prepolimero può essere più o meno viscoso. Industrialmente è possibile scegliere tra un ampio range di pesi molecolari delle catene prepolicimeriche, la cui lunghezza iniziale ha un impatto sulla frequenza dei punti di reticolazione, e l'eossido più comunemente utilizzato è il diglicidil-etere del Bisfenolo-A (DGEBA, Figura 1.1) [3] che contiene due gruppi epossidici, entrambi terminali.

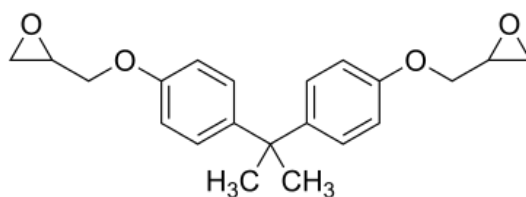


Figura 1.1 Diglicidil etere del Bsifenolo-A

Oltre al prepolimero fanno necessariamente parte della formulazione i cosiddetti agenti reticolanti, o indurenti, come ammine primarie e anidridi, che hanno lo scopo di formare nella resina una struttura tridimensionale. Il tipo di reticolante, la sua concentrazione e il tipo di trattamento termico richiesto per le reazioni di reticolazione modificano il processo di cura della resina epossidica con un forte impatto sulle proprietà meccaniche, fisiche ed elettriche del sistema. La polimerizzazione delle unità epossidiche della resina, come riportato in Figura 1.2 [4][5], può avvenire in due modi differenti: per via anionica o per via cationica.

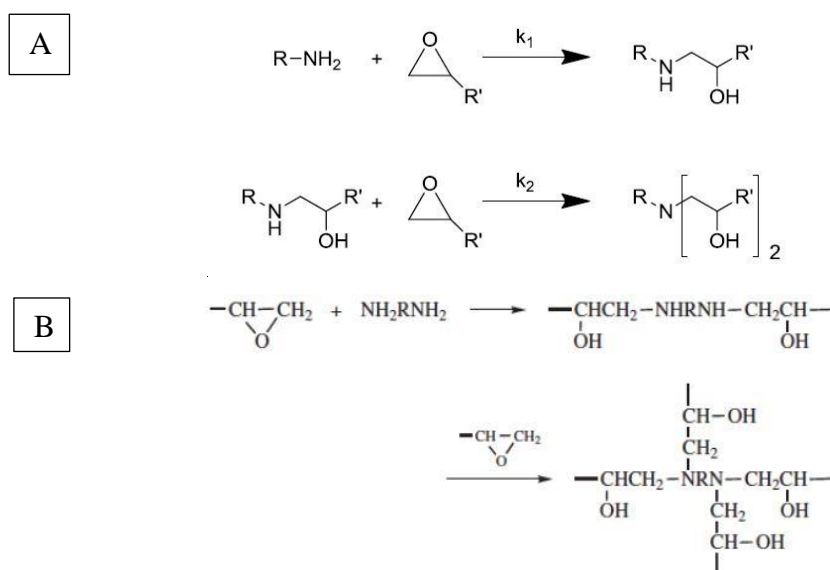


Figura 1.2: Esempi di reazione di reticolazione di resine epossidiche

La polimerizzazione anionica utilizza come iniziatori di reazione idrossidi metallici o ammine secondarie e terziarie, mentre la cationica è indotta mediante l'aggiunta di acidi di Lewis. La stechiometria utilizzata durante la reazione di polimerizzazione delle resine è uno dei fattori più importanti in quanto ha effetti sulla viscosità della miscela dei reagenti e sulle proprietà fisiche del sistema finale. I reticolanti utilizzati nel processo di cura possono essere catalitici o coreattivi. Il reticolante catalitico, di origine cationica o

anionica, agisce da iniziatore o da acceleratore per altri componenti di reticolazione, mentre l'agente coreattivo agisce da unità monomerica vera e propria durante la reazione di polimerizzazione diventando parte della catena stessa e viene per questo motivo aggiunto in quantità stechiometriche. [6]

1.4.1. Cinetica di reazione di reticolazione di una resina epossidica

Poiché il grado di cura e il grado di polimerizzazione della resina sono dipendenti dalle condizioni impiegate per il processo di reticolazione, è importantissimo conoscere la cinetica di reazione della resina in modo da ottimizzare le proprietà del materiale per le sue condizioni di utilizzo. I metodi per determinare il grado di cura durante o dopo il termine della reazione sono diversi e si possono basare su misure reologiche, velocità di ultrasuoni, rilascio di calore di reazione (DSC o misure calorimetriche).

Il metodo di studio delle cinetiche di cura mediante DSC è una via semplice per studiare il processo di cura, il quale si basa però su un certo numero di assunzioni arbitrarie, fra cui si assume che il grado di reticolazione della resina (α), che coincide con il grado di avanzamento della reazione, può essere rapportato direttamente al calore di reazione generato [7]. Questa assunzione è basata sul fatto che il calore prodotto durante la reazione di reticolazione dipenda esclusivamente sull'entalpia di apertura dell'anello epossidico. Al fine di ottenere una rappresentazione della velocità di avanzamento della reazione di cura in funzione del tempo ($d\alpha/dt$), lo studio dei parametri del modello cinetico può essere eseguito mediante esperimenti termici in DSC condotti in modalità isoterma o dinamica, utilizzando però velocità di riscaldamento diverse e costanti durante l'intero processo. Integrando la curva del flusso di calore sviluppato durante la prova DSC in funzione del tempo (t) di reazione preso in esame si ottiene il valore ΔH_t che esprime il calore parziale sprigionato al procedere della reazione. Per rappresentare la conversione istantanea dei gruppi epossidici al tempo t (α_t), si utilizza quindi il rapporto tra ΔH_t e ΔH_{Tiso} , che corrisponde al calore totale di reazione ottenuto al termine della prova, come indicato nell'equazione 1.1:

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{Tiso}} \quad (1.1)$$

La velocità di avanzamento della reazione di cura viene espressa invece con l'equazione 1.2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.2)$$

in cui $f(\alpha)$ rappresenta una funzione della conversione istantanea α_t mentre $k(T)$ è una costante cinetica dipendente dalla temperatura di processo e può essere descritta con l'equazione di Arrhenius, equazione 1.3:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.3)$$

dove A è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione apparente della reazione, R è la costante dei gas, e T è la temperatura assoluta. Lavorando in modalità isoterma, il fattore Temperatura diventa costante e la forma dell'equazione si semplifica notevolmente.

1.5 Rinforzo fibroso

Come già precedentemente introdotto, la matrice di un composito contiene al suo interno il componente rinforzante che può essere in diversa forma. Fra i rinforzi più comuni vi sono i materiali fibrosi, che possono essere utilizzati sia nella forma di fibra continua, allineata o tessuta, oppure come fibra corta, che può assumere disposizione pressoché isotropa all'interno della massa del composito.

Altri componenti che si possono trovare all'interno del composito sono agenti di accoppiamento, di coating e filler. Gli agenti di accoppiamento e il coating sono applicati sulle fibre per migliorarne la bagnabilità da parte della matrice e promuovere il legame interfacciale tra matrice e fibra; inoltre entrambi favoriscono il trasferimento del carico applicato dalla matrice alla fibra. Il filler, invece, è utilizzato nelle matrici polimeriche per diminuirne il costo e renderle più stabili.

In generale, il processo di realizzazione di un composito inizia sempre con l'operazione di incorporazione delle fibre (ad es. vetro o carbonio) in uno strato sottile di matrice (ad es. resina epossidica) a formare una lamina il cui spessore varia tra 0,1-1 mm (fase di impregnazione) che prende il nome di prepreg.

Le fibre utilizzate possono essere lunghe o corte. Nel caso delle fibre lunghe, queste possono avere orientazione unidirezionale, bidirezionale o multidirezionale, ottenuta per semplice sovrapposizione di strati a diversi allineamenti. Come già detto le fibre possono anche essere tessute, secondo diverse modalità: tessuto semplice trama/ordito, twill 2x2, ecc (Figura 1.3).

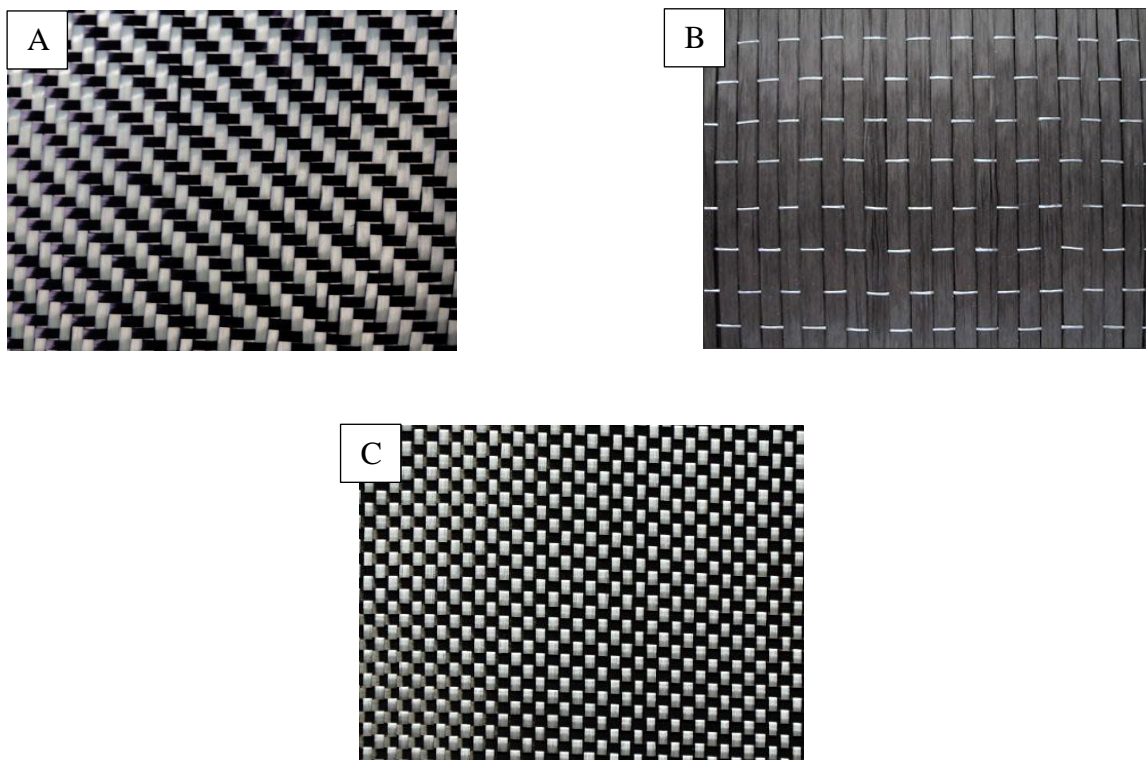


Figura 1.3: Differenti modalità di tessitura di fibre di carbonio: twill (A), unidirezionale (B) e trama ordito (C)

Per una lamina contenente fibre unidirezionali, il materiale composito mostrerà la massima resistenza e modulo lungo la direzione in cui è orientata la fibra, mentre nelle direzioni ortogonali tali proprietà sono molto basse. Nel caso in cui, invece, le fibre abbiano orientazione bidirezionale, la resistenza e il modulo del materiale possono essere modificati utilizzando quantità differenti di fibre nelle due direzioni. Resta comunque scarsa la prestazione nella direzione ortogonale al piano in cui si trovano allineate le fibre. Per una lamina in cui il numero di fibre è uniforme per entrambe le direzioni di allineamento, le proprietà del materiale saranno uguali lungo tali assi. Utilizzando le fibre corte, invece, queste possono essere disposte sia in maniera preferenzialmente unidirezionale, sia casuale ma, rispetto alle fibre lunghe, anche quando allineate queste impartiranno al composito una resistenza ed un modulo più bassi. Una particolarità delle fibre corte è che se ben distribuite in maniera casuale queste conferiscono al materiale proprietà uguali in tutte le direzioni del piano della lamina, e di conseguenza permettono la produzione di compositi con proprietà pressoché isotrope.

In un materiale composito rinforzato con fibre, lo spessore richiesto per sopportare i carichi applicati o per mantenere una specifica deformazione è ottenuto impilando varie lamine in una sequenza prestabilita (fase di laminazione). Durante la sequenza di preparazione del

laminato è possibile combinare lamine costituite da un solo tipo di fibre o da più tipi, formando così un laminato ibrido. Di solito per i laminati ibridi si cerca di utilizzare prepreg basati sulla stessa matrice polimerica in modo da formare un sistema inter laminare coerente in cui possono essere formati facilmente legami tra i vari strati.

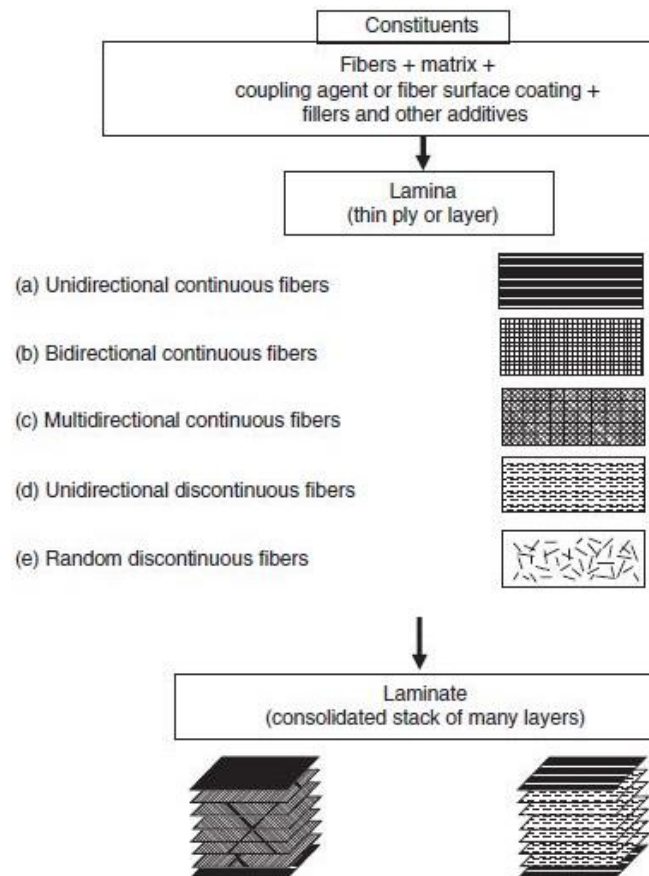


Figura 1.4 Possibili orientazioni delle fibre utilizzate nei materiali compositi [8]

1.5.1 Nanofibre ed elettrofilatura

Tra le differenti classi di materiali compositi, quelli rinforzati con fibre sono i più utilizzati e versatili. Nei materiali compositi tradizionali le fibre sono utilizzate con orientazioni predefinite in modo da ottenere specifiche proprietà meccaniche. I requisiti affinché le fibre svolgano il loro ruolo di rinforzo sono vari: resistenza e rigidità delle fibre adeguata rispetto a quella della matrice, elevato aspect ratio, elevata area superficiale, buona adesione fibra-matrice e orientazione delle fibre adatta rispetto alla direzione dell'applicazione del carico. Le nanofibre possono facilmente soddisfare tutti questi requisiti e oltre a un miglioramento delle proprietà meccaniche queste fibre, caratterizzate da diametri di qualche centinaia di nanometri, potrebbero offrire una soluzione al problema

della delaminazione dei materiali compositi [9]. Il fenomeno di delaminazione si sviluppa inizialmente in zone di piccole dimensioni, di solito nelle aree in cui due piani di lamina sono uniti, dove si ha una concentrazione di matrice molto alta e non sono presenti rinforzi. Un recente lavoro [10] ha ipotizzato che la presenza membrane di nanofibre, caratterizzate da dimensioni molto ridotte, possano agire come una spugna, impregnandosi di resina e rinforzando quindi quella parte ricca di polimero con proprietà meccaniche inferiori. Parallelamente, se ben adese alla matrice, le fibre possono anche agire da blocco alla propagazione delle cricche nella fase iniziale della loro formazione, prevenendo così il catastrofico cedimento della struttura, o quanto meno ritardandolo. Per questo motivo lo studio e lo sviluppo di nuovi compositi rinforzati contenenti questo tipo di fibre sta prendendo sempre più piede.

Uno dei metodi per produrre nanofibre è l'elettrofilatura. L'elettrofilatura è l'unica tecnica che attualmente permette la produzione di fibre continue con un diametro di alcuni nanometri. Il processo può essere applicato a polimeri di origine naturale, polimeri di origine sintetica, leghe polimeriche e polimeri caricati con agenti additivi di vario genere [11]. Mediante l'elettrofilatura è possibile ottenere vari tipi di strutture polimeriche come fibre singole, *bundles* o anche sistemi core-shell e il processo è utilizzabile non solo in laboratori di ricerca ma anche a livello industriale. La gamma di applicazioni in cui è possibile utilizzare nanofibre ottenute mediante elettrofilatura è molto ampia e comprende vari campi come elettronica, sensori, catalisi, filtrazione e medicina. Il processo di elettrofilatura funziona come descritto di seguito e rappresentato in Figura 1.5:

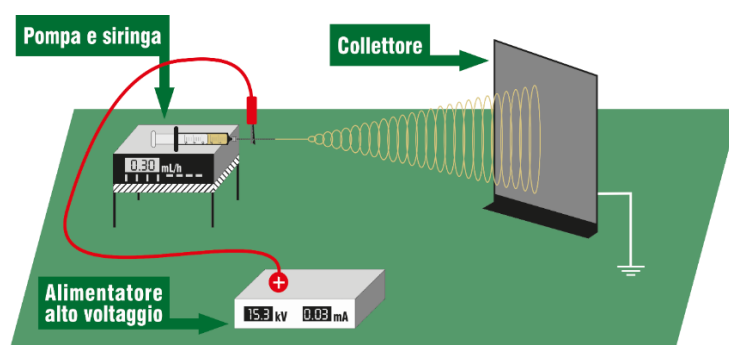


Figura 1.5: Configurazione base di un apparato per elettrofilatura

Una soluzione polimerica caratterizzata da conducibilità elettrica adeguata (o in alcuni casi un fuso) viene posta in una siringa con al termine un ago dal diametro noto (da poche decine a anche più di un millimetro) e spinta fuori mediante una pompa con una portata

costante. L'ago metallico, connesso ad un generatore di alto voltaggio, funge da elettrodo. Si stabilisce una distanza generalmente compresa tra 10 e 25 cm fra questo ed un contro-elettrodo collegato alla terra elettrica del sistema, che può essere una piastra o un rullo rotante, il quale funge da collettore delle fibre. Al sistema è applicato un potenziale elettrico elevato, pari a circa 10-30 KV e la corrente che scorre durante il processo varia tra i milli-Ampere e le centinaia di nano-Ampere. L'applicazione di un voltaggio elevato crea un campo elettrico di notevole intensità (dell'ordine di kV/cm) che provoca la deformazione della goccia di soluzione presente all'estremità dell'ago (Figura 1.6). Tale goccia passa da una forma pressoché semisferica ad una fortemente deformata, dalla quale si genera un getto di polimero diretto verso il collettore. Tale getto, essendo progressivamente stirato, si riduce via via di diametro; all'aumentare del tempo di volo si osserva generalmente un decremento del suo diametro [12].

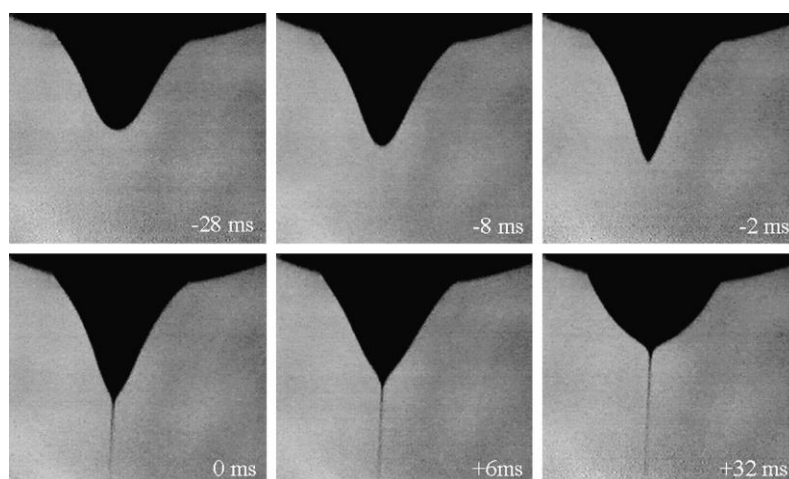


Figura 1.6: Evoluzione della forma di una goccia di polimero quando elettrofilata [13].

Mentre il getto di polimero viene attratto verso il controelettrodo, il solvente in esso contenuto evapora e si inizia a formare una fibra che viene via via stirata sempre più grazie al campo elettrico presente, fino a raggiungere un diametro variabile tra pochi micron e qualche decina di nanometri. La fibra così prodotta, ormai asciutta, si deposita sul collettore di raccolta. Analizzando il percorso che la fibra compie per giungere al controelettrodo, schematicamente rappresentato in Figura 1.7, il tratto è inizialmente lineare, per poi assumere una traiettoria principale spiraleggiante confinata all'interno di una superficie immaginaria a forma di cono, detta *envelope cone*.

Il getto devia dalla originaria direzione, parallela all'asse dell'ago, per via dell'interazione di cariche di medesimo segno che rimangono sulla fibra, conducendo ad una deviazione laterale del getto.

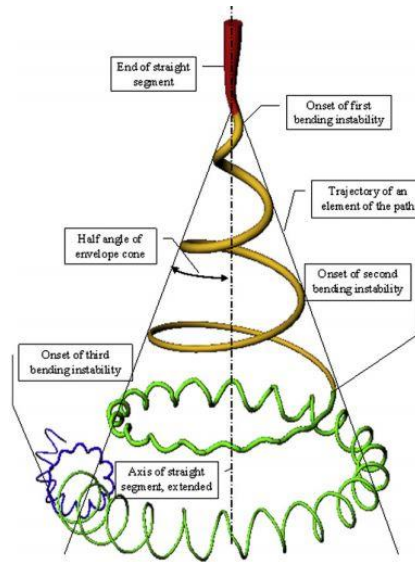


Figura 1.7: Evoluzione dell'instabilità del getto all'interno dell'*envelope cone* [13]

Le dimensioni e la forma delle fibre ottenute dipendono da vari parametri, alcuni correlati alle proprietà del polimero utilizzato, come peso molecolare e distribuzione del peso molecolare, o a proprietà della soluzione come viscosità, concentrazione, tensione superficiale e conducibilità elettrica. Altri parametri che possono modificare la forma e le dimensioni delle fibre sono la tensione di vapore del solvente, l'umidità relativa dell'ambiente in cui si opera, la velocità di flusso applicata dalla pompa, la geometria degli elettrodi e la forza del campo elettrico applicato. Durante l'elettrofilatura possono verificarsi instabilità di processo che portano alla formazione di *beads* (goccioline di polimero massivo), fibre piatte o fibre con diametri molto variabili. Per evitare queste formazioni non desiderate possono essere modificati i parametri utilizzati durante il processo:

1. parametri della soluzione (peso molecolare e concentrazione del polimero che insieme determinano la viscosità, e conducibilità)
2. parametri ambientali (umidità)
3. parametri di processo

1.6 Caratteristiche e problematiche dei materiali compositi

I materiali compositi a matrice polimerica, soprattutto quando la lavorazione si basa su prepreg, sono caratterizzati da facilità di lavorazione e semplice modulabilità e sono quindi quelli che tra tutti materiali compositi si sono sviluppati più velocemente e che sono i più largamente utilizzati.

Una delle caratteristiche più importanti dei materiali compositi a matrice polimerica è l'alta resistenza specifica e l'alto modulo specifico, dove con l'aggettivo "specifico" si vuole fare riferimento alla proprietà normalizzata per unità di massa. Questo porta alla produzione di oggetti che, a parità di prestazione, possono avere pesi decisamente bassi, aprendo la strada all'utilizzo in quei settori dove il peso è un fattore limitante (aeronautica, settore corse sia auto che moto, vela e sport agonistici, etc.).

Tabella 1.1: Proprietà meccaniche a confronto di vari materiali ad elevate prestazioni meccaniche [2]

Materiale	Densità (g/cm³)	Resistenza a trazione (GPa)	Modulo elastico (10²Gpa)	Resistenza specifica (10⁶cm)	Modulo specifico (10⁸cm)
Acciaio	7,8	1,03	2,1	1,3	2,7
Lega di alluminio	2,8	0,47	0,75	1,7	2,6
Lega di titanio	4,5	0,96	1,14	2,1	2,5
Composito in fibra di vetro	2,0	1,06	0,4	5,3	2,0
Composito in fibra di carbonio II/resina epossidica	1,45	1,50	1,4	10,3	9,7
Composito in fibra di carbonio I/resina epossidica	1,6	1,07	2,4	6,7	15
Composito in fibra organica/resina epossidica	1,4	1,4	0,8	1,0	5,7
Composito di fibra di boro/resina epossidica	2,1	1,38	2,1	6,6	10
Composito di fibra di boro/matrice di alluminio	2,65	1,0	2,0	3,8	7,5

Come si nota in Tabella 1.1 le proprietà meccaniche dei materiali compositi polimerici sono migliori di quelle dei materiali metallici semplici e anche di quelle dei materiali compositi metallici soprattutto se normalizzate rispetto alla densità.

Uno dei problemi più importanti dei materiali compositi è la rottura a fatica che si manifesta con la formazione e lo sviluppo (propagazione) di cricche all'interno del materiale. Nei materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibra, all'interfaccia tra matrice e rinforzo può avvenire la formazione di una cricca, che dopo essersi formata, solitamente nei punti più deboli del materiale, cresce e il danno continua ad aumentare fino ad arrivare alla rottura del materiale. Nel materiale la propagazione della cricca può portare allo sviluppo di vari danneggiamenti come rottura della matrice, delaminazione tra matrice e fibra, fuoriuscita della fibra e separazione o rottura della fibra. Le fibre, se presenti in grande numero all'interno della matrice, hanno il ruolo di ridistribuire il carico e di trasferire dalla matrice ad altre fibre nel caso in cui alcune si rompano.

1.6.1 Delaminazione

La delaminazione è considerata uno dei più frequenti e importanti tipi di danneggiamento che un composito a base fibrosa può subire. Tale problema nasce dal fatto che nelle regioni interlamina la risposta meccanica prevalente è quella determinata dalle proprietà della resina, che possono essere anche di ordini di grandezza inferiori a quelle delle fibre; la resina inoltre è caratterizzata da un comportamento a frattura di tipo fragile. In queste regioni è quindi molto più facile che una difettosità, anche minima, oppure una sollecitazione eccessiva possa condurre alla formazione ed allo sviluppo di cricche che non incontreranno ostacoli alla loro propagazione causando, in ultima istanza, un drammatico collasso della struttura. Questo tipo di danneggiamento è molto difficile da rilevare durante le ispezioni sul materiale e il fenomeno può cominciare a svilupparsi dagli angoli della lamina o nelle regioni in cui si accumulano stress inter-laminari residui dovuti al processo di lavorazione.

Il tipo di rottura dipende dal carico applicato e dalla sua direzione, dalla geometria del materiale, dal metodo di produzione e sequenza di impilamento dei vari componenti. Inoltre, nel caso di sollecitazioni periodiche, una volta che inizia a formarsi, l'area delaminata può continuare a crescere in dipendenza del numero di cicli a cui è sottoposto il materiale. La presenza di delaminazione provoca anche a una ridistribuzione della tensione tra i laminati che può portare alla rottura di fibre soprattutto nei piani più superficiali e alla riduzione della resistenza del materiale.

Negli anni sono stati sviluppati molti metodi per migliorare la resistenza alla delaminazione dei compositi come il rafforzamento della matrice, l'ottimizzazione della

sequenza di impilamento [14], lo *stitching* (cucitura) tra le lamine [15], il *braiding* (l'intreccio delle fibre) [16], *edge cap reinforcement* [17][18], e *critical ply termination*[19].

A fronte del problema sono stati sviluppati vari metodi [20] per misurare la resistenza a frattura inter laminare dei materiali compositi, in modo da poter fornire indicazioni applicative di massima dei carichi sostenibili.

La resistenza a frattura inter-laminare è misurata in termini di velocità di rilascio di energia a sforzo critico ed è definita come la quantità di energia rilasciata durante la propagazione della cricca per unità di lunghezza. Questo parametro è spesso utilizzato per confrontare la crescita della delaminazione e la resistenza a frattura inter-laminare di vari sistemi di resine.

Le modalità di propagazione di una cricca dentro un composito sono tre (Figura 1.8) ed è possibile investigarle con appositi metodi sia singolarmente che combinati:

1. Modo I: la cricca si propaga in seguito alla rottura della superficie dovuta all'applicazione di una tensione in direzione perpendicolare a quella del piano di propagazione della delaminazione;
2. Modo II: la propagazione della delaminazione si ha in seguito allo scorrimento dei piani di frattura uno sull'altro dovuto all'applicazione di uno sforzo di taglio parallelo al piano di propagazione della cricca;
3. Modo III: la delaminazione si propaga per strappo o per taglio parallelo al piano della lamina.

Nei metodi sopra descritti è utilizzata la seguente equazione (1.4) per calcolare la *strain energy released rate* (velocità di rilascio dell'energia di deformazione):

$$G_I \text{ or } G_{II} = \frac{P^2}{2w} \frac{dC}{da} \quad (1.4)$$

Dove:

P = carico applicato

w = larghezza provino

a = lunghezza della cricca

C = conformità del provino

dC/da = pendenza della conformità su lunghezza della cricca

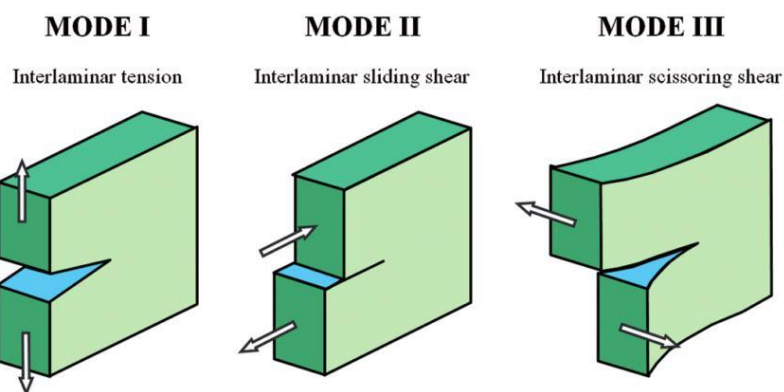


Figura 1.8: Modalità di propagazione della cricca, Modo I, Modo II e Modo III [21]

La resistenza a frattura interlaminare in modo I e II (G_I e G_{II}) sono calcolate utilizzando il carico critico P_c e il termine dC/da corrispondente alla lunghezza della cricca all'inizio della propagazione della delaminazione.

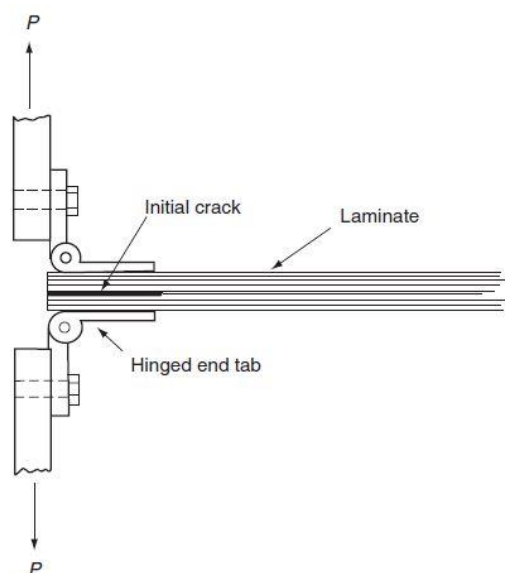


Figura 1.9: Provino Double cantilever beam (DCB)

Uno dei metodi più usati per compiere un'analisi in Modo I e per studiare l'energia di frattura inter laminare è il test meccanico in modalità Double Cantilever Beam (DCB).

Il test DCB è utilizzato per determinare la *strain energy released rate* G_I e per compiere la misura si utilizza un campione piano. Sul campione è già presente una cricca iniziale ottenuta inserendo un sottile foglio di teflon a metà del campione prima della laminazione in modo da non far aderire fra loro le lamine in quel punto. Cardini di metallo sono incollati ai bordi del provino e tramite questi si applica il carico fino a quando la cricca iniziale non cresce fino a una lunghezza predefinita, come rappresentato in Figura 1.9.

Nel corso della prova il valore del carico cala in quanto il campione deformandosi dissipa l'energia fornita dalla deformazione e rottura della matrice in quanto in quel momento la resistenza che oppone il campione alla deformazione è minore. Questo processo è ripetuto varie volte sullo stesso campione in modo da ottenere una serie di valori di forza/spostamento e per ogni aumento della lunghezza di delaminazione è calcolato il parametro C in base ai dati ottenuti.

1.6.2 Infiammabilità dei polimeri

Un altro problema che affligge i compositi è la loro intrinseca infiammabilità. Partendo da prodotti polimerici, infatti, la loro degradazione per via termica porta alla generazione di gas combustibili che, in un ambiente contenente ossigeno, porta alla formazione di miscele infiammabili se esposte ad una adeguata fonte di calore o per auto ignizione. In seguito alla combustione c'è la possibilità che si verifichi una combustione auto alimentata che mantiene entro i limiti di infiammabilità la concentrazione dei composti volatili. La composizione chimica del polimero e le condizioni in cui avviene il processo di combustione influenzano direttamente le modalità di sviluppo della fiamma. La maggior parte delle matrici polimeriche usate sono a base di derivati del petrolio e per questo altamente infiammabili e combustibili. La resistenza alla fiamma di compositi a base di resine termoindurenti segue il seguente ordine: Fenoliche > Polimidiche > Bismaleimidiche > Epossidiche > Poliestere > Vinil estere [22]. Da osservare inoltre che la presenza di derivati epossidici nella matrice può dare luogo, se esposta alla fiamma anche a composti altamente corrosivi e pericolosi: per questo motivo, se non opportunamente trattate le matrici epossidiche non dovrebbero essere usate per materiali potenzialmente esposti a rischio incendio [23][24]. Per eliminare, o almeno limitare, i problemi dovuti all'infiammabilità dei polimeri, nel tempo sono stati studiati vari materiali ritardanti di fiamma che vengono aggiunti come additivi alla formulazione del polimero. I ritardanti di fiamma utilizzati nei compositi a base polimerica di solito aumentano la resistenza alla fiamma, oltre a ridurre gli effetti negativi dei fumi tossici dei gas rilasciati. La scelta di un ritardante di fiamma dipende da vari fattori come la compatibilità chimica tra matrice polimerica e composto ritardante, la temperatura di decomposizione del ritardante di fiamma, costo e peso del composto [25].

1.6.3 Cono-calorimetro

Per valutare al meglio il comportamento alla fiamma di un materiale e quindi capire quanto questo può essere pericoloso e in che condizioni può essere utilizzato, è necessaria una strumentazione opportuna che possa simulare le condizioni di incendio misurando la risposta del materiale oggetto di esame. Fra le attrezzature in grado di svolgere questo tipo di misure uno degli strumenti più utilizzati è il cono-calorimetro. Lo strumento è in grado di operare in accordo alla norma ISO 5660 e richiede manutenzione regolare e calibrazioni giornaliere per ottenere prestazioni il più precise possibile. I componenti principali dello strumento sono elencati in seguito:

- **Sorgente termica:** serve a riscaldare il campione simulando le condizioni di incendio. La sorgente termica è costituita da un elemento filiforme in materiale ceramico avvolto lungo un tronco di cono e riscaldato elettricamente mediante resistenza elettrica: il calore viene quindi ceduto al campione, che è mantenuto ad una distanza fissa e prestabilita dalla sorgente termica, per irraggiamento uniforme sull'intera superficie. Inoltre il calore sprigionato durante la reazione di combustione del materiale non deve essere assorbito dalla sorgente e lo spettro di emissione e l'intensità della combustione devono essere simili a quelle che si riscontrano durante un incendio reale.
- **Campione, portacampione e bilancia:** vista la dipendenza del rilascio del calore di reazione dalle dimensioni del provino, al fine di avere risultati attendibili e riproducibili, le dimensioni del campione sono fisse (superficie di $100 \times 100 \text{ mm}^2$ e spessore variabile da 6 a 50 mm). Di norma il campione è posto orizzontalmente su un portacampione, avente sul fondo una strato di materiale refrattario, posto a una distanza di 25 mm dalla sorgente termica. Il portacampione è alloggiato su una bilancia che è in grado di monitorare la perdita di peso che avviene contestualmente alla sua combustione. Il campione va inoltre foderato con uno strato di alluminio o acciaio sulla parte inferiore in modo da evitare fuoriuscite di materiali liquefatti durante l'esecuzione della prova, che potrebbero portare a un'alterazione dei risultati ottenuti o allo sporcamento del materiale refrattario alterando le misure successive. Prima della misura viene pesato il campione in modo da poter monitorare le perdite di peso durante tutta la reazione di combustione.
- **Sistema di accensione:** durante la fase di riscaldamento il materiale può generare gas dovuti alla sua degradazione termica e/o termoossidativa, e questi possono

infiammarsi sia per autoaccensione che per accensione provocata da un sistema di ignizione esterno. Poiché l'evento di autoaccensione è piuttosto aleatorio, al fine di avere una idea più normalizzata della capacità combustibile del materiale in analisi, durante le prove al cono calorimetrico si utilizza un sistema di accensione esterno, vale a dire una scintilla posta al di sopra del materiale e quindi in grado di innescare la combustione dei gas infiammabili quando questi siano prodotti in condizioni di effettiva infiammabilità. Si utilizza la scintilla, anche se discontinua, poiché la presenza di una fiamma pilota contribuirebbe al calore fornito al sistema, inoltre la scintilla permette di individuare con più precisione il momento in cui avviene l'accensione del sistema.

- **Regolazione portata di aria:** un altro parametro molto importante da regolare nello strumento è la portata di aria comburente che non deve essere né troppo elevata, in modo da non diluire eccessivamente e rimuovere i gas di pirolisi, né troppo bassa in modo tale che i fumi generati dalla combustione fuoriescano dalla cappa.

Alla fine della misura conocalorimetrica i parametri e i dati ottenuti sono [26]:

- 1) **HRR** (*Heat Release Rate*): indica la velocità di rilascio del calore da parte del materiale e si esprime in kW/m^2 cioè potenza termica riferita all'unità di superficie irradiata. È possibile stimare anche il valore in cui si ha il rilascio massimo di calore e si indica con pHRR (valore di picco). Tale valore è importante perché è spesso indice della capacità o meno di un materiale di propagare la fiamma a materiali adiacenti.
- 2) **THR** (*Total Heat Released*): indica il calore totale rilasciato dalla combustione.
- 3) **Tempo di ignizione** (*Time to Ignition*): tempo trascorso tra l'inizio dell'esposizione del campione alla sorgente termica in presenza di un sistema di accensione e il momento in cui si forma la prima fiamma sulla sua superficie.
- 4) **Flusso critico di ignizione** (*Critical Ignition Flux*): indica il calore fornito dalla sorgente termica fino all'accensione del campione, ed è una misura della capacità di resistenza all'infiammabilità.
- 5) **Velocità di perdita di massa** (*Mass Loss Rates*)
- 6) **Calore di combustione effettivo** (*Effective Heat Of Combustion*)

2. Scopo della tesi

Settori industriali quali l'aeronautico, l'aerospaziale o automobilistico, sono sempre alla ricerca di prodotti innovativi sempre più performanti e multifunzionali [2]. In questo senso i materiali compositi, oltre a sommare le proprietà dei loro componenti, possono anche raggiungere nuove prestazioni che non appartengono alle singole fasi isolate.

Un grande numero di articoli di letteratura dimostra come l'uso di cariche e rinforzi consenta non solo di migliorare le proprietà meccaniche, ma di aggiungere proprietà funzionali come l'effetto barriera a gas e vapori, stabilità termica, resistenza all'abrasione e all'usura, resistenza alla fiamma, proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche ai materiali polimerici, tutte caratteristiche che non appartengono alle singole fasi del composito, ma che derivano da una azione congiunta di carica, rinforzo e matrice [8].

I compositi a matrice polimerica sono stati soggetto di indagine e sviluppo per le ottime proprietà meccaniche che possiedono. Portando come esempio di questo tipo di compositi i materiali a matrice epossidica rinforzati in fibra di carbonio, questi sono molto performanti ma presentano due principali problematiche che ne possono limitare l'utilizzo soprattutto in quei campi di applicazione dove devono agire da sostituti di analoghi metallici.

Il primo problema è la possibilità di distacco dei vari strati (delaminazione) costituenti: solitamente il fallimento di questi materiali inizia e si sviluppa o nell'interfaccia fibra/matrice (soprattutto se l'adesione non è ottimale) oppure nelle zone ricche di polimero, ovvero nell'accumulo di matrice interstrato. È quindi auspicabile trovare dei sistemi capaci di rendere più difficoltoso il danneggiamento dei compositi per delaminazione.

La seconda problematica è l'elevata infiammabilità che questo tipo di materiali presenta. La matrice polimerica è di per sé molto infiammabile e viste le svariate applicazioni delle resine epossidiche e le limitazioni applicate negli ultimi anni all'uso di alcuni tradizionali agenti ritardanti di fiamma, in quanto possibili fonti di composti estremamente tossici in caso di incendio, sarebbe estremamente utile poter migliorare le proprietà alla fiamma di un composito.

Al fine di migliorare le prestazioni dei compositi negli ambiti precedentemente discussi, nel presente lavoro di tesi sono state prodotte membrane nanofibrose di PMIA (Nomex) mediante elettrofilatura. Tale studio è stato condotto in collaborazione con il gruppo del Prof. Andrea Zucchelli presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di

Bologna, dove è presente un apparato per la produzione di tessuti-non-tessuti elettrofilati. Recenti studi [27][28] hanno infatti dimostrato che la possibilità di integrare in un materiale composito un materiale di rinforzo a base nanofibrosa, può modificare in maniera sostanziale le proprietà meccaniche e non solo del composito. In un elaborato di tesi precedente era stata studiata la modifica delle proprietà meccaniche di prepreg in fibra di carbonio in seguito all'aggiunta di una membrana nanofibrosa di PMIA. I risultati ottenuti in tale studio hanno dimostrato che la presenza di nanofibre di PMIA nel composito ha portato a un'inaspettata riduzione delle proprietà meccaniche del materiale. Una possibile causa di questo comportamento potrebbe essere una interazione tra la matrice e le nanofibre e per investigare questa ipotesi nel seguente lavoro di tesi si è scelto di eseguire uno studio riguardo alla possibile modifica della cinetica di reticolazione di resina epossidica in presenza o meno di membrane di PMIA sia lavato che non lavato. Essendo inoltre ben note anche le ottime proprietà antifiamma del PMIA si è scelto di studiare il comportamento alla fiamma di materiali ricoperti da strati micrometrici di tali nanofibre di PMIA. Per compiere uno studio approfondito la membrana è stata applicata sulla superficie dei provini o utilizzando un adesivo, o un sottile strato di vernice e ne sono state poi valutate le prestazioni alla fiamma tramite misure al cono calorimetro.

3 Risultati e discussione

Le poliammidi aromatiche, dette anche poliarammidi, sono una classe di polimeri in cui rientrano tutte le poliammidi, omopolimeri e copolimeri, in cui almeno l'85% dei gruppi ammidici è collegato direttamente a gruppi aromatici [29]. La presenza di gruppi ammidici collegati direttamente agli anelli aromatici impedisce la rotazione delle catene polimeriche attorno al proprio asse, oltre a permettere la formazione di forti legami idrogeno intercatena. Grazie a queste caratteristiche peculiari delle unità ripetenti, le poliarammidi sono in grado di formare fibre molto performanti, possedendo ottime proprietà meccaniche, resistenza chimica, al calore e all'abrasione [2]. I polimeri aramidici più noti sono la *para*-arammide poli-*p*-fenilen tereftalamide (PPTA, nota anche con il nome commerciale di Kevlar), e la *meta*-arammide poli-*m*-fenilen isoftalamide (PMIA, commercializzata da DuPont con il nome di Nomex). Nel seguente lavoro ci si occuperà esclusivamente dello studio delle proprietà di membrane naofibrose a base di PMIA (Nomex).

3.1 Preparazione di nanofibre *meta*-arammidiche

La produzione di membrane nanofibrose composte da fibre poli-*meta*-arammidiche è stata recentemente riportata in lavori di tesi del Gruppo di Ricerca del Prof. Giorgini presso il quale questo lavoro è stato svolto: questi studi hanno messo in evidenza la possibilità di utilizzare a questo scopo la tecnologia dell'elettrofilatura, che si è dimostrata essere un metodo efficace relativamente semplice e versatile.

Poiché per poter elettrofilare un polimero è necessario ottenere un suo fuso polimerico o una sua soluzione caratterizzata da conducibilità elettrica opportuna, il PMIA, a differenza del Kevlar che è solubile solo in acido solforico concentrato, risulta una poliarammide più facilmente lavorabile grazie alla possibilità di essere solubilizzato in vari solventi organici come N,N-dimetilacetammide (DMAc), N,N- dimetil formaldeide (DMF) e N,N dimetil solfossido (DMSO) grazie all'aggiunta di sali come LiCl e CaCl₂ [30].

Grazie a precedenti lavori di Tesi, in cui è stata valutata l'efficacia di diversi sistemi solventi per l'elettrofilatura di nanofibre di PMIA, le membrane nanofibrose oggetto del presente lavoro sono state tutte prodotte utilizzando soluzioni di PMIA preparate in DMAc, in presenza di LiCl. La presenza del sale nella soluzione è fondamentale poiché permette la formazione del complesso [Li-DMAc]⁺, lasciando gli ioni Cl⁻ liberi in soluzione. L'anione cloruro, grazie alla sua capacità di interazione con gli idrogeni dei gruppi

ammidici del polimero, è in grado di indebolire i legami idrogeno intermolecolari presenti tra le catene macromolecolari della *meta*-arammide che sono alla base della loro scarsa solubilità, promuovendone quindi la solvatazione [31]. Il meccanismo di dissoluzione appena descritto è presentato in Figura 3.1.

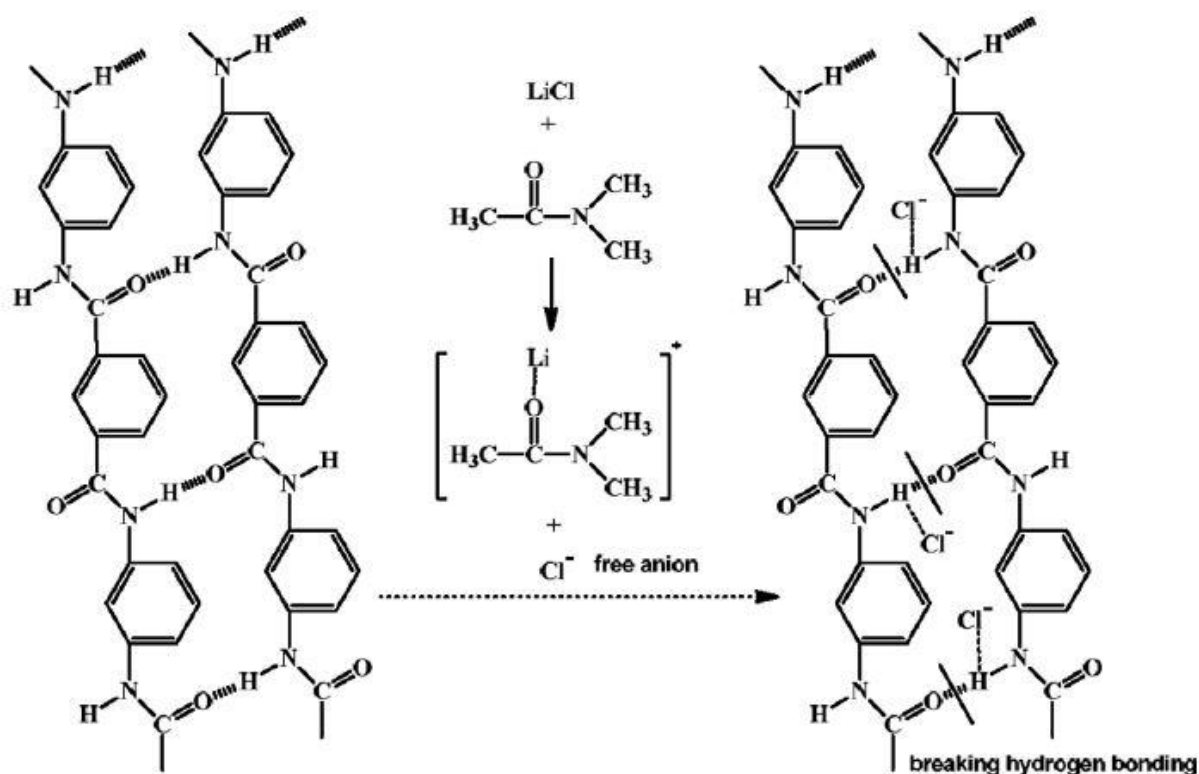


Figura 3.1: Meccanismo di dissoluzione di *meta*-arammidi in sistema solvente DMAc/LiCl [31]

3.2 Effetto del sale sulla morfologia delle nanofibre di PMIA

L'analisi sistematica di diversi sistemi solvente utilizzabili per la PMIA, svolta durante un lavoro di tesi precedente, ha messo in luce che la quantità di sale contenuto nel sistema solvente influenza il modo di disporsi delle fibre una volta che queste vengono raccolte sul collettore della macchina di elettrofilatura: in particolare, la presenza di frazioni elevate di LiCl (>4%) induce, a parità di altri parametri di processo, una deposizione delle fibre secondo un asse di allineamento preferenziale sempre più marcata.

Per cercare di razionalizzare questo comportamento in questo lavoro di tesi sono state quindi prese in esame 3 diverse formulazioni dello stesso sistema solvente che, a parità di contenuto di polimero, sono caratterizzate da diversi quantitativi di sale come riportato in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Soluzioni di PMIA in LiCl e DMAc

Soluzione	PMIA (% wt/wt)	LiCl (% wt/wt)	Umidità %	Orientazione fibre	Diametro fibre NL (μm)	Diametro fibre NL (μm)
PMIA 14-2	14	2	45	Orientate	0,205	0,171
PMIA 14-2,5	14	2,5	25	Random	0,214	0,176
PMIA 14-3,5	14	3,5	27	Random	0,220	0,197

Poiché durante il processo di elettrofilatura, a differenza del solvente che evapora completamente, il sale utilizzato rimane nella membrana raccolta sul collettore, è necessario sottoporre le nanofibre ad un processo di lavaggio che permetta l'eliminazione del LiCl, lasciando quanto più possibile inalterato il tessuto-non-tessuto aramidico. Le membrane nanofibrose prodotte sono state analizzate mediante microscopia SEM prima e dopo il lavaggio in acqua distillata. Le fibre che appaiono in Figura 3.2 appartengono al medesimo tappetino e si può chiaramente osservare che, a seguito del trattamento con acqua distillata, la morfologia delle nanofibre passa da agglomerati che si aggregano a formare fasci (*bundles*) con evidenti disomogeneità di composizione (vedi i puntini bianchi in Figura 3.2 A), a singole fibre più distanti e libere tra loro dall'aspetto più omogeneo (Figura 3.2 B).

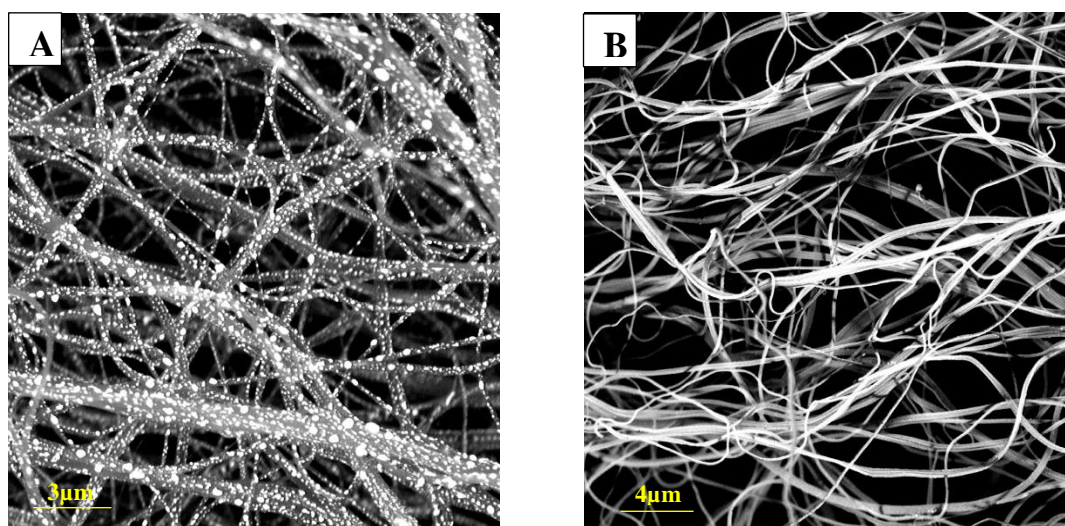


Figura 3.2: Nanofibre di PMIA elettrofilate prima PMIA14-3,5 NL (A) e dopo lavaggio con acqua distillata PMIA14-3,5 L (B)

L'analisi del diametro medio delle fibre misurato dalle micrografie di Figura 3.2 mostra che il valore passa da circa 200 μm a 180 μm a seguito del lavaggio, come riportato in Tabella 3.1.

Il cambiamento di diametro e di aspetto della membrana nanofibrosa osservata tramite microscopia SEM prima e dopo il lavaggio, data dalla rimozione dei *bundles* di fibre e dalla omogeneizzazione del loro aspetto superficiale, suggerisce che il trattamento con acqua sia efficace al fine di rimuovere il sale. Per poter confermare questo dato sono quindi stati registrati per le membrane in oggetto anche gli spettri EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) riportati in Figura 3.3.

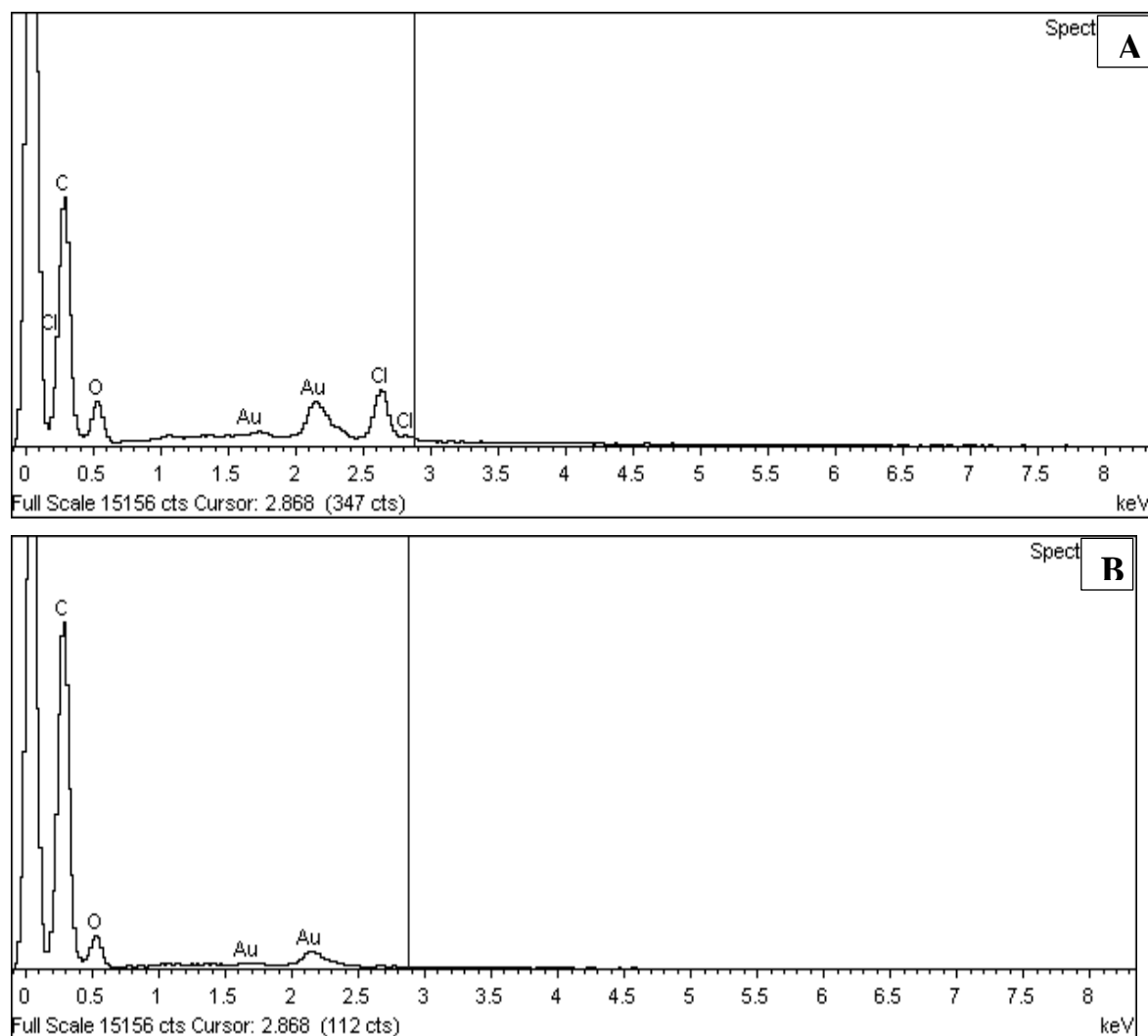


Figura 3.3: Spettro SEM- EDX di nanofibre di PMIA non lavate(A) e lavate (B)

L'analisi EDX mette in luce come nella membrana non lavata (Figura 3.3 A) si osserva la presenza di Cl a 2,7-2,8 keV, mentre dopo lavaggio (Figura 3.3 B) i segnali corrispondenti al cloro sono chiaramente assenti, confermando così la completa rimozione del sale. A seguire, tutte le membrane soggette a rimozione del sale verranno indicate con la sigla L (Lavato) mentre quelle in cui il sale è ancora presente con la sigla NL (Non Lavato).

E' stato dimostrato che il lavaggio in acqua non altera né la morfologia delle singole fibre né la loro orientazione macroscopica, come mostrato in Figura 3.4, dove sono prese in esame le micrografie SEM della stessa membrana nanofibrosa (filata da una soluzione PMIA 14-3,5) prima e dopo lavaggio.

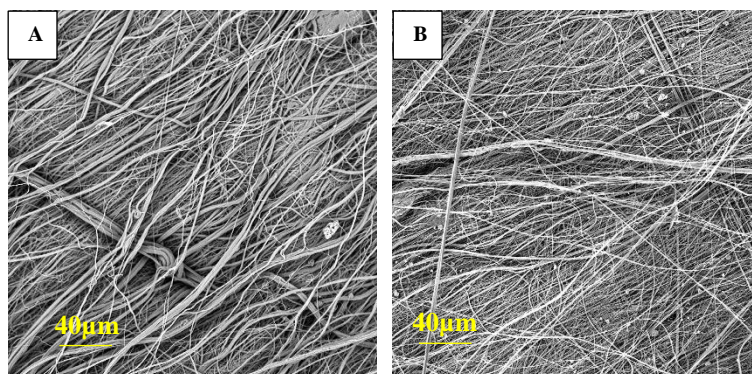
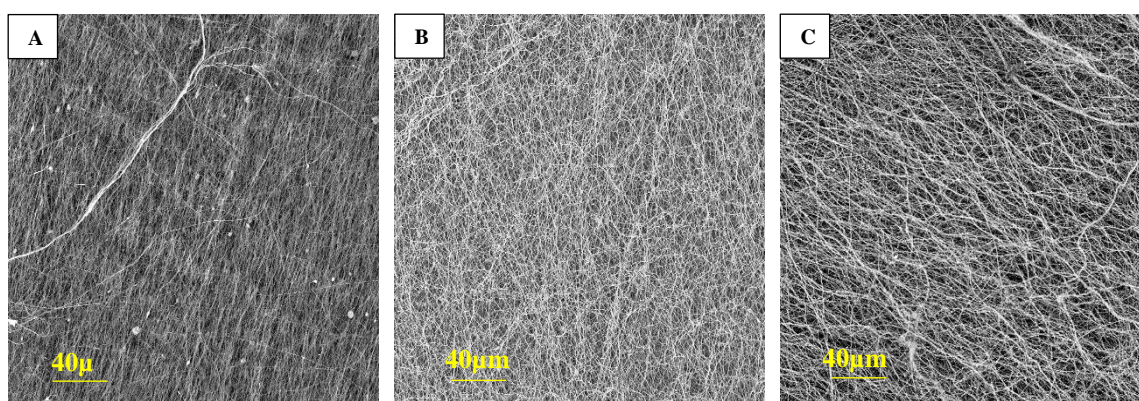


Figura 3.4: Micrografie SEM x1000 di PMIA NL (A) e PMIA L (B)

Per studiare le possibili orientazioni ottenibili dalle fibre in presenza di diverse quantità di sale, in Figura 3.5 sono presentate le micrografie SEM registrate per i tappetini nanofibrosi lavati ottenuti dall'elettrofilatura delle soluzioni descritte in Tabella 3.1. Per poter valutare correttamente l'eventuale allineamento preferenziale delle fibre ottenute è buona regola utilizzare immagini a bassi ingrandimenti in modo da avere la percezione di quello che è successo su un'area maggiore: per questo motivo in Figura 3.5 sono rappresentate le fibre a due diversi ingrandimenti.



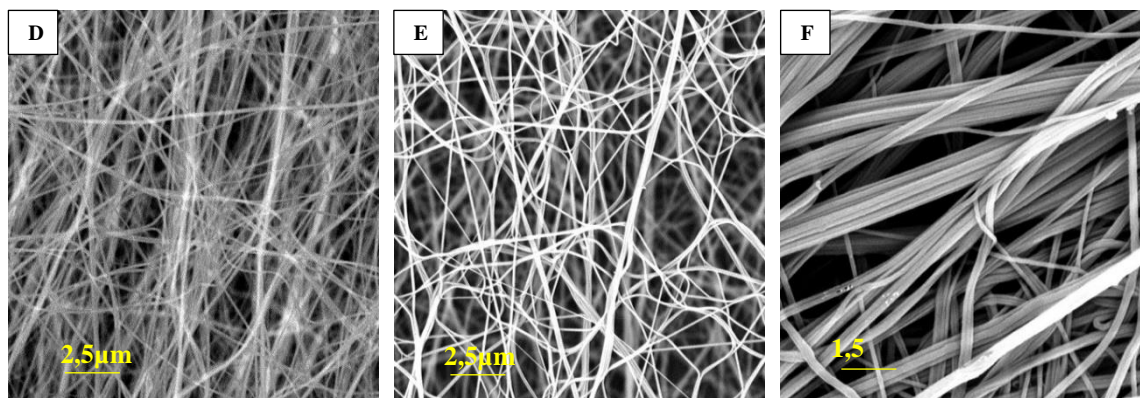


Figura 3.5: Micrografie SEM a diversi ingrandimenti di Nanofibre ottenute da soluzioni PMIA 14-2 x 1000 (A) e x 15000 (D), PMIA 14-2,5 x1000 (B) e x15000 (E) e PMIA 14-3,5 x1000 (C) e x20000 (F)

Occorre innanzi tutto sottolineare che, a differenza di quanto atteso sulla base delle precedenti valutazioni sperimentali, nel presente lavoro si sono ottenute fibre almeno parzialmente allineate anche a concentrazioni inferiori al 4% di LiCl. Benché le fibre vengano raccolte su di un rullo rotante e a velocità controllata, tale allineamento non può essere indotto dalla velocità del rullo, la quale è sempre bassa e sufficiente solo a disperdere omogeneamente le fibre sulla superficie del rullo stesso: la velocità di rotazione è infatti uguale a quella utilizzata per il materiale filato che non mostra orientazione preferenziale delle fibre. Una spiegazione per l'allineamento delle fibre può essere trovata nel fatto che l'attività sperimentale svolta ha permesso di collezionare diverse membrane, prodotte in diverse condizioni di umidità relativa dell'aria presente nel volume di lavoro della macchina da *electrospinning*, oltre che di concentrazione di sale nella soluzione. Le variazioni di distribuzione delle fibre prodotte, osservate in Figura 3.5, sono quindi da ascrivere all'azione congiunta di entrambi i fattori (concentrazione di sale e umidità atmosferica).

Si può dunque notare che la soluzione al minor contenuto di sale elettrolita risulta quella con maggiore allineamento preferenziale delle fibre, come evidenziato in Figura 3.5 A e D. Negli altri casi la morfologia delle fibre, almeno negli stati superficiali osservabili al SEM, appare più casuale, come atteso sulla base dei risultati precedenti. Analizzando l'umidità ambientale in cui si è svolta la filatura, emerge (Tabella 3.1) che la soluzione PMIA 14-2 è stata filata in condizioni di RH (*relative humidity*) quasi doppia rispetto alle altre soluzioni e probabilmente è questo il fattore che ha provocato l'orientamento. Si può infatti ipotizzare che l'umidità ambientale possa modificare il campo elettrico che è alla base del processo di elettrofilatura, diminuendo la sua capacità di stiro e allineamento nei confronti del polimero in soluzione.

3.3 Effetto del sale sulle proprietà delle nanofibre

La presenza del sale nelle nanofibre porta, oltre ad un effetto sulla loro orientazione al momento della raccolta sul collettore, anche ad una variazione delle proprietà termiche, chimiche e meccaniche del materiale.

3.3.1 Analisi TGA su nanofibre lavate e non lavate

Le proprietà termiche delle nanofibre sono state in primo luogo determinate mediante analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetrica (DSC). Le prove TGA sono state condotte in aria, con riscaldamento da temperatura ambiente fino a 600 °C e velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min.

L'analisi termogravimetrica è stata condotta su un campione di membrana prodotto dalla filatura della soluzione [PMIA 14-3,5] e, per confronto, su filamenti di PMIA “vergine”.

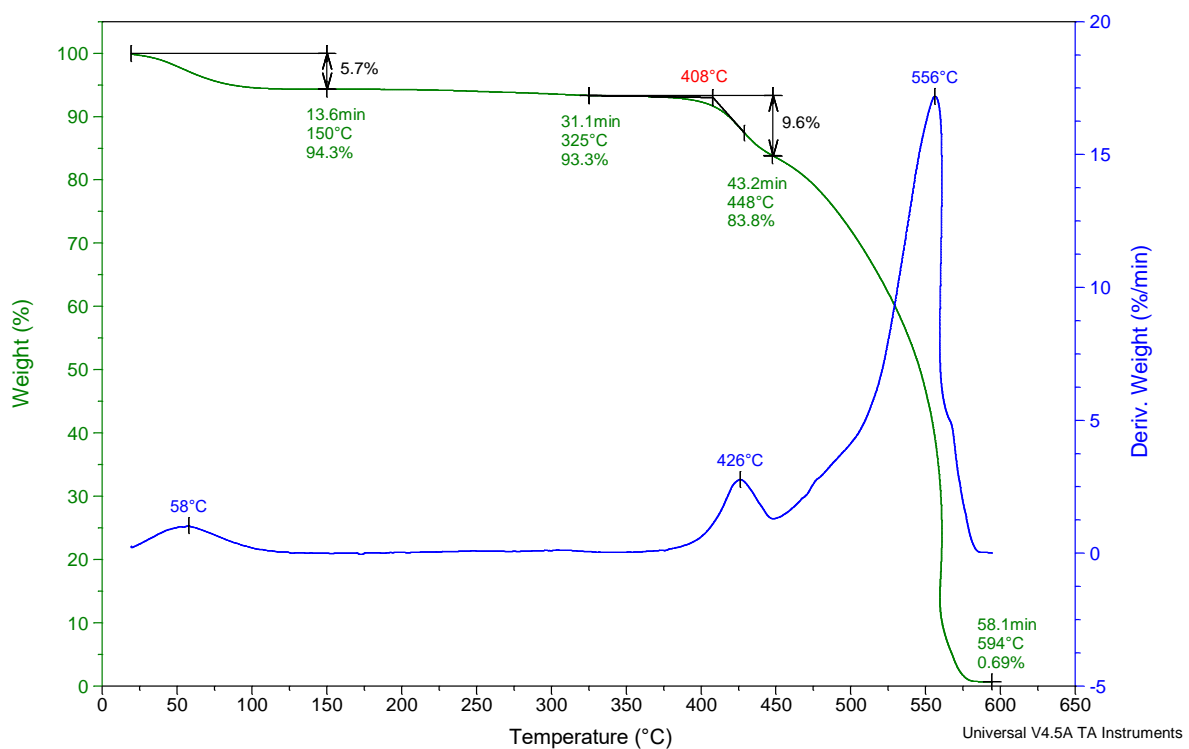


Figura 3.6: Analisi TGA di PMIA “vergine”

In Figura 3.6 è riportato il termogramma relativo al PMIA vergine. Il polimero commerciale presenta una perdita di peso iniziale dovuta all'umidità che il polimero naturalmente assorbe grazie all'instaurarsi di legami idrogeno tra gruppi ammidici e

molecole d'acqua presenti nell'ambiente. Questa perdita si osserva a 150 °C e corrisponde al 5,7% del peso iniziale. Il peso del campione resta poi stabile fino a circa 300°C dopodichè è presente una consistente perdita di peso. La curva DTG mostra chiaramente che la perdita avviene in due stadi: la prima è pari a circa il 10% del peso iniziale e presenta un *onset*, che può essere considerato come l'inizio della degradazione termica del polimero, a 408 °C, seguita da una seconda (picco DTG a 556 °C) che conduce alla combustione totale del campione. Il residuo è considerato trascurabile.

L'analisi TGA condotta sul campione di membrana PMIA 14-3,5, è stata effettuata dopo due giorni dal termine della filatura, durante i quali la membrana è rimasta esposta alle condizioni ambientali presenti nel laboratorio: il termogramma ottenuto è mostrato in Figura 3.7. Ipotezzando la totale evaporazione del solvente durante il processo di elettrofilatura e l'assenza di umidità, la membrana dovrebbe essere costituita dall'80%wt di polimero e dal 20%wt di sale. Non sono quindi attese perdite di peso fino al raggiungimento dell'*onset* di degradazione del polimero, vale a dire circa 400°C.

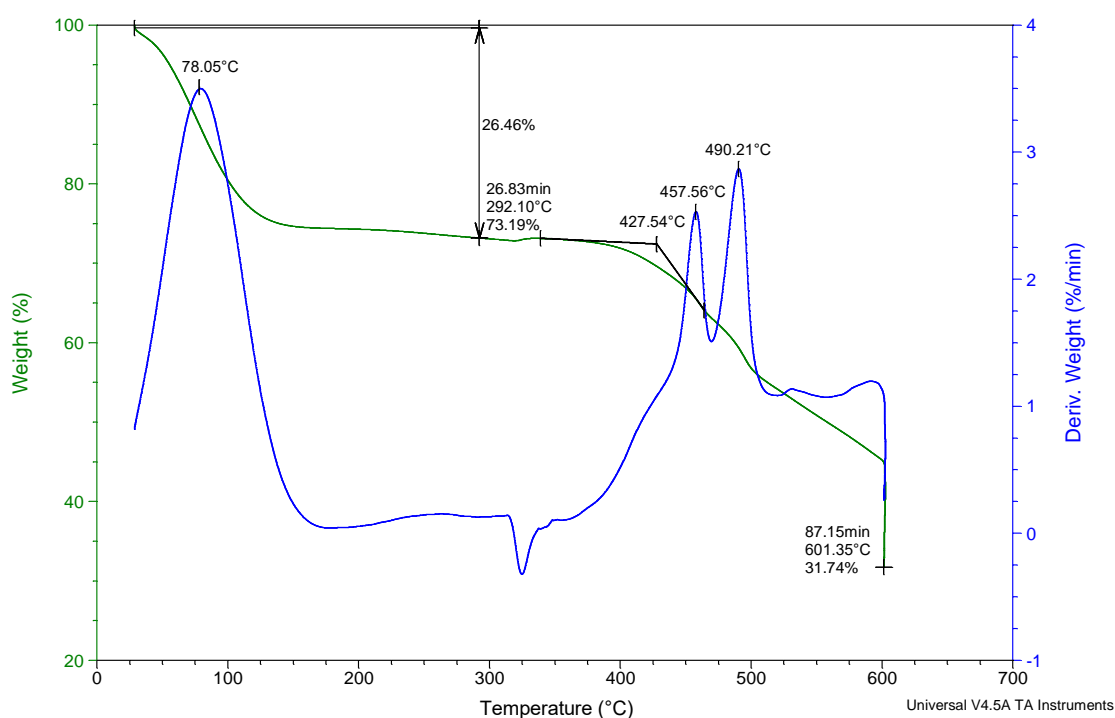


Figura 3.7: Analisi TGA della membrana di PMIA da filatura della soluzione PMIA14%wt/LiCl 3,5%wt

In Figura 3.7 si osserva invece chiaramente una perdita di peso a basse temperature (<150°C) che non può essere in alcun modo collegata a fenomeni degradativi, sia di tipo

termico che termoossidativo. Si assume quindi che questo calo di peso sia dovuto all'acqua assorbita dalle fibre e ad eventuali residui di solvente non completamente volatilizzati durante il processo di elettrofilatura fino a 290 °C, temperatura alla quale il polimero è ancora termicamente stabile, si osserva infatti una perdita di peso del 26,46%. Non è possibile stabilire quale sia il contributo apportato singolarmente dall'evaporazione dell'acqua e da eventuali tracce di solvente, ma data l'elevata igroscopicità del LiCl è plausibile ipotizzare che il contributo della prima sia sostanziale nella composizione dei volatili evoluti durante la perdita di peso. La massa del campione si mantiene quindi abbastanza stabile fino a circa 360 °C, dopodiché si osserva un ulteriore calo del peso attribuito alla degradazione del polimero. La temperatura di *onset* di questo evento si osserva a 427 °C, 19 °C in più rispetto al PMIA “vergine”, e da ciò è possibile concludere che la membrana contenente il sale è più stabile termicamente del polimero commerciale. Dalla curva DTG si osserva che, oltre alla perdita iniziale centrata a 78 °C, sono presenti due picchi rispettivamente a 458 e 490 °C, dovuti a due perdite di peso successive entrambe legate alla degradazione termoossidativa del polimero in presenza del sale, non facilmente distinguibili nella curva non derivata. La perdita di peso che avviene in seguito non dà luogo ad un picco DTG pronunciato come i precedenti perché il peso cala in modo continuo e graduale e non conduce ad una degradazione completa del polimero entro i limiti dell'analisi. A 600 °C il PMIA non è ancora totalmente degradato: pur mantenendo il campione in isoterma per 30 minuti a questa temperatura il residuo a fine analisi è ancora pari al 31,7% del peso iniziale. Come discusso in precedenza, in teoria il residuo relativo al LiCl deve risultare inferiore al 20%, visto che la membrana contiene grandi quantità di acqua. Appare quindi evidente che l'effetto che ha il cloruro di litio sulla membrana è di ritardare la degradazione di un polimero che già di per sé è termicamente molto stabile. È stata effettuata l'analisi termogravimetrica anche su un campione proveniente dal medesimo tappetino dopo lavaggio in acqua (Figura 3.8). In questo caso il termogramma mostra una perdita di peso iniziale, pari al 6%, corrispondente all'allontanamento dell'acqua adsorbita, che si dimostra ben più contenuta rispetto a quella presentata dalla membrana non lavata (Figura 3.7), e molto simile a quella relativa al PMIA “vergine” (Figura 3.6).

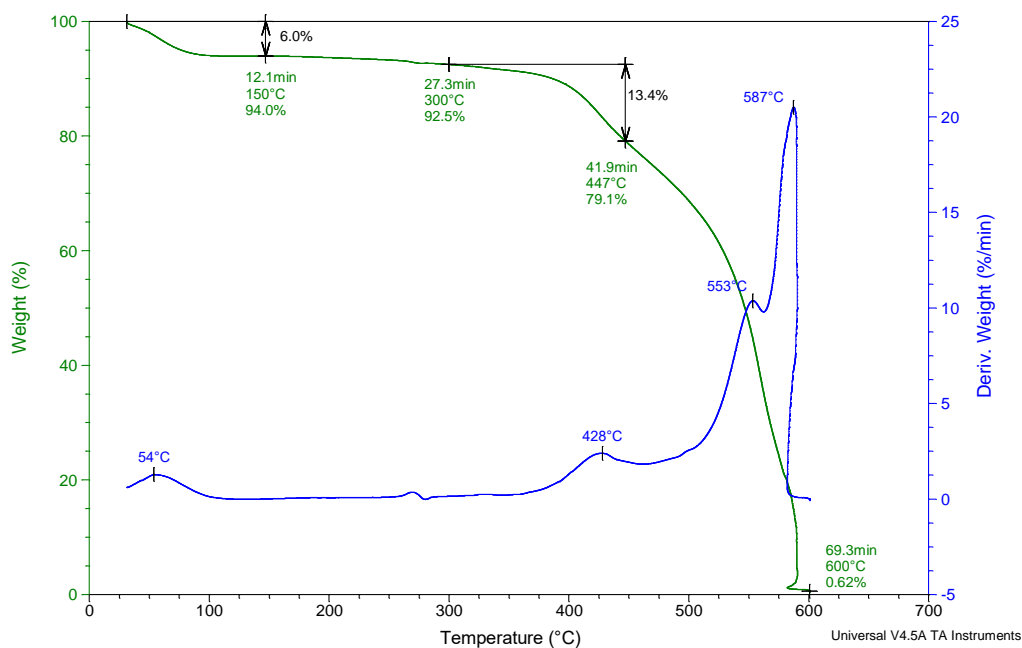


Figura 3.8: Analisi TGA della membrana di PMIA dopo lavaggio con acqua

È bene precisare che la perdita iniziale è dovuta esclusivamente all'acqua riassorbita dall'atmosfera, in quanto il lavaggio ha allontanato sia il cloruro di litio che la DMAc eventualmente non evaporata. La curva DTG, oltre al picco iniziale, mostra altri tre picchi centrati rispettivamente a 428 °C, 553 °C e 587 °C, riconducibili alla degradazione del polimero. In questo caso la membrana degrada completamente e si ottiene un residuo trascurabile pressoché identico a quello mostrato dal polimero vergine.

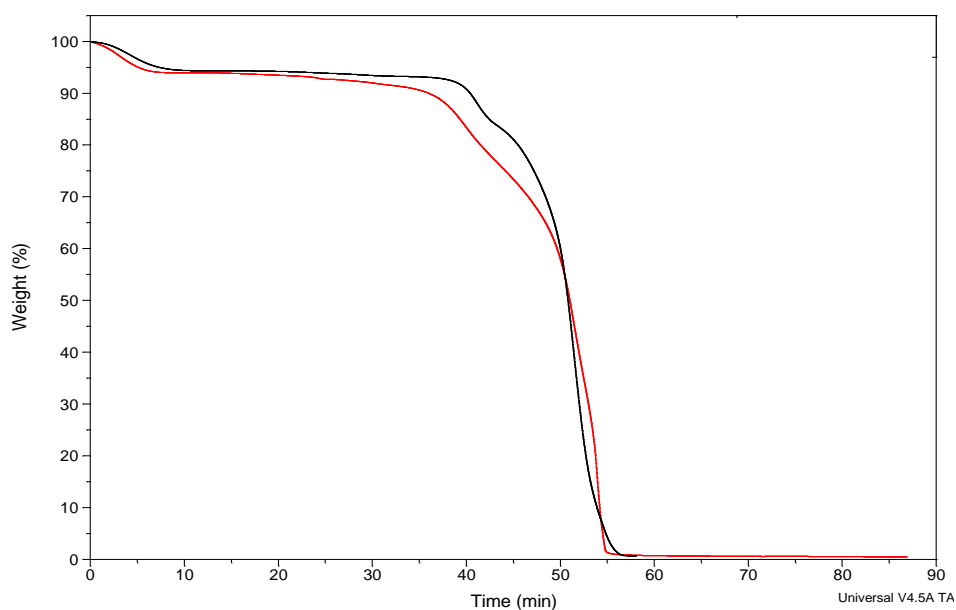


Figura 3.9: Confronto tra le TGA della membrana lavata (—) e del PMIA “vergine” (—)

In Figura 3.9 sono riportati il termogramma della membrana nanofibrosa lavata e del PMIA “vergine” in funzione del tempo. L’andamento di entrambe le curve è abbastanza simile, evidenziando tuttavia una minore stabilità termo-ossidativa nel caso delle nanofibre, probabilmente a causa dell’elevata area superficiale che favorisce l’innescarsi di processi termodegradativi.

In Figura 3.10 sono riportati i termogrammi relativi alle membrane lavata e non lavata, rielaborati senza considerare le perdite di acqua a bassa temperatura: a questo scopo il termogramma è stato normalizzato al 100% del peso alla $T=250^{\circ}\text{C}$ e $t=22.5\text{min}$, dove le evaporazioni dei solventi sono terminate e quindi l’acqua è totalmente assente, mentre il polimero non ha ancora subito alcuna degradazione, in modo da evidenziare l’effetto che ha il sale sulla stabilità termo-ossidativa delle macromolecole di PMIA.

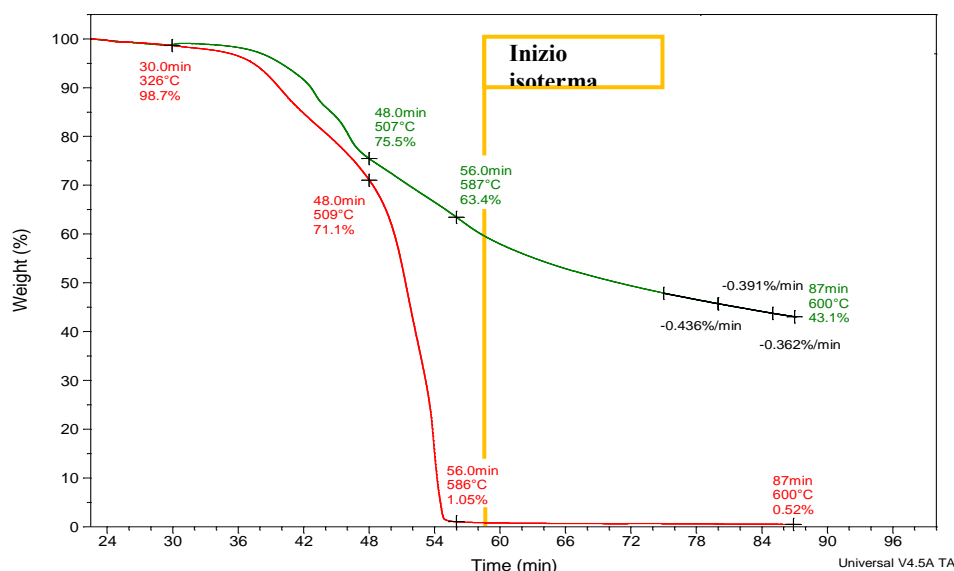


Figura 3.10: Confronto tra le TGA della membrana lavata (—) e non lavata (—)

I termogrammi coincidono fino a 30,0 min (326°C), poi inizia un leggero distacco tra le curve, che divergono leggermente fino a 48 min. Oltre questo punto le perdite di peso sono molto diverse: in particolare la membrana lavata perde il 70% del proprio peso in 8 minuti, mentre la membrana contenente il sale, nello stesso arco di tempo, perde solo il 12%. Dopo 58,0 min, tempo coincidente con l’inizio dell’isoterma a 600°C , si osserva una continua ma lenta perdita di peso nel caso della membrana non lavata mentre, nello stesso tempo, le nanofibre lavate arrivano quasi al valore del residuo. Al termine dell’isoterma, la membrana lavata ha un residuo dello 0,52%, mentre l’analoga non lavata del 43,1%, quantità più che doppia rispetto al residuo teorico pari al 20% atteso a seguito della

rielaborazione dei grafici. Calcolando la pendenza della curva relativa alla membrana non lavata nel tratto finale si osserva che essa si mantiene costante e diversa da zero (-0,362%/min), e tutto ciò sta ad indicare che se il campione fosse stato lasciato in isoterma per altro tempi più lunghi avrebbe perso ulteriore peso.

3.3.2 Analisi DSC su nanofibre lavate e non lavate

Per analizzare gli effetti del sale rimasto nelle nanofibre in seguito al processo di elettrofilatura, la membrana nanofibrosa è stata analizzata mediante DSC.

I due cicli di riscaldamento da 40 e 300°C sono stati condotti alla velocità di 20°C/min, inframmezzandoli con un raffreddamento rapido.

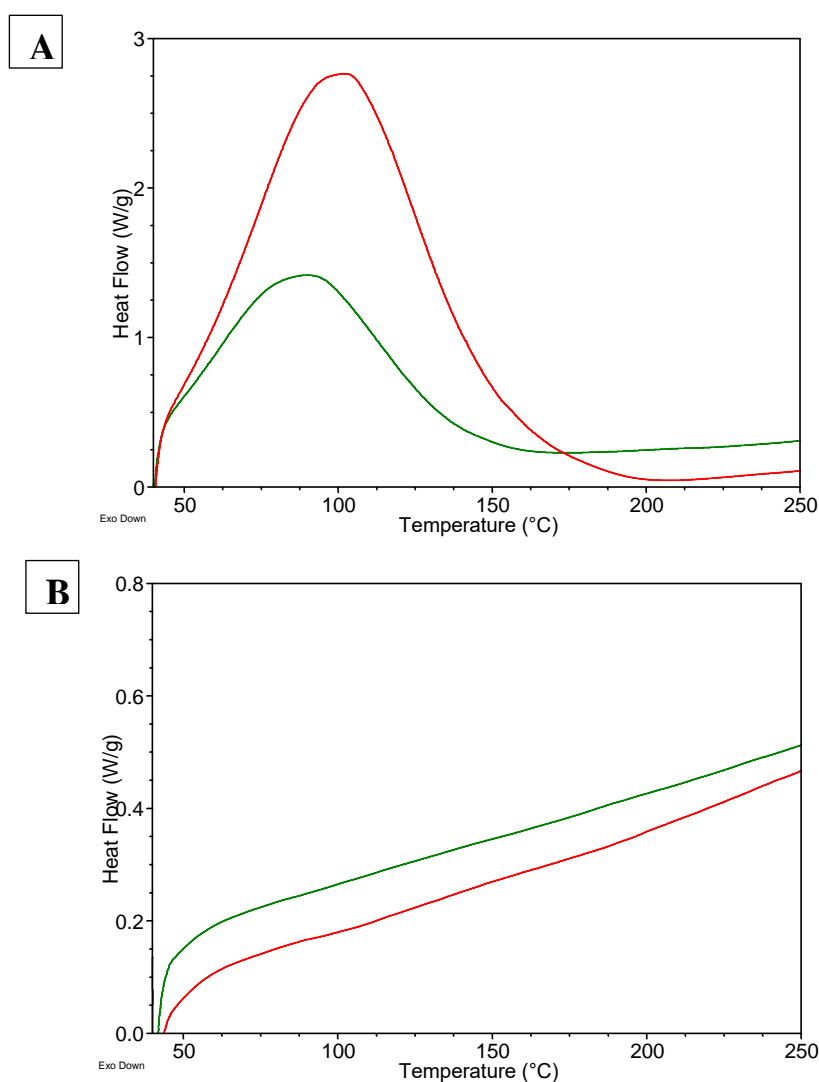


Figura 3.11: Analisi DSC di tappetino lavato (—) e non lavato (—) in primo scan (A) e in secondo scan (B)

In Figura 3.11 è riportata la sovrapposizione dei termogrammi DSC relativi alle membrane PMIA 14-3.5 NL e PMIA 14-3.5 L. Nella prima scansione (Figura 3.10 A) entrambe le membrane mostrano intensi picchi endotermici tra 50 e 150°C: considerando che è ben noto il fatto che il PMIA non subisca transizioni di fase né di primo né di secondo ordine, soprattutto nell'intervallo di temperature al di sotto dei 200°C, questi fenomeni sono imputabili alla evaporazione dell'acqua assorbita dalle nanofibre. Confrontando le due curve inoltre, si nota che quella relativa a PMIA 14-3.5 NL mostra una transizione endotermica decisamente più intensa e con il massimo del picco spostato ad una temperatura maggiore rispetto a quello relativo a PMIA 14-3.5 L, che invece mostra una variazione a gradino intorno a 270°C. Questi risultati sono un'ulteriore conferma, come già stabilito dalle analisi TGA, che le nanofibre non lavate contengono più acqua di quelle lavate. Nel caso sia presente il sale infatti, l'acqua tenderà ad interagire con questo direttamente, solvatando gli ioni. L'elevata igroscopicità del LiCl è infatti sintomo delle forti interazioni che si vanno a formare tra acqua e il sale. Questo fenomeno porta al verificarsi, come osservato in precedenza, di uno spostamento del picco di evaporazione dell'acqua verso temperature più alte. Analizzando invece le curve riportate in Figura 3.11 B, corrispondenti al secondo ciclo di riscaldamento, si nota che le transizioni endotermiche corrispondenti all'evaporazione dell'acqua non sono più presenti, dimostrando che una volta allontanata l'umidità presente entrambe le membrane presentano lo stesso comportamento. Questa analisi dimostra anche la possibilità teorica di ottenere membrane completamente prive di acqua, benché test successivi, effettuati per via gravimetrica abbiano mostrato che sono sufficienti pochi secondi perché la membrana riassorba l'acqua perduta grazie al trattamento termico.

3.4 Prove di trazione delle membrane nanofibrose

Le membrane nanofibrose prodotte possono essere usate come rinforzo delle zone ricche di matrice nei compositi al fine di aumentarne le prestazioni meccaniche.

Generalmente l'utilizzo di fibre come rinforzo porta a un miglioramento delle proprietà solo nella direzione dell'asse della fibra stessa mentre le caratteristiche lungo le direzioni perpendicolari restano invece prevalentemente correlate alla resistenza a frattura della frazione polimerica e all'adesione rinforzo/matrice. Sebbene si possa ottenere un miglioramento delle proprietà del materiale composito in più direzioni sovrapponendo diversi strati di fibre con diversa angolazione, si può pensare di utilizzare nanofibre deposte

in maniera casuale e non allineata per avere un omogeneo aumento delle proprietà all'interfaccia tra due strati di fibra del composito utilizzando un unico strato costituito da nano-fibre interconnesse ma non orientate ed avente uno spessore di circa qualche decina di micron. Queste membrane agiscono opponendosi alla propagazione della cricca e, qualora questa dovesse ugualmente propagarsi, possono offrire una azione di *bridging* fra i lembi che divergono, mantenendoli uniti fra loro grazie alle sue prestazioni in termini di resistenza a trazione.

Come descritto in precedenza nel Paragrafo 3.2 sono state ottenute membrane di tessuto-non-tessuto costituite sia da nanofibre allineate in una direzione preferenziale che e da nanofibre casualmente distribuite nel piano. Prima di utilizzare le membrane prodotte come materiale di rinforzo delle interfacce di un composito a base carbonio o fibra di vetro, è fondamentale quindi conoscerne le proprietà meccaniche, in modo da poter prevedere, anche se grossolanamente, l'entità del rinforzo interlaminare, una volta che questi nano-materiali verranno introdotti nel composito.

Per determinare l'influenza del sale sulle proprietà meccaniche delle membrane nanofibrose di PMIA prodotte, sono state condotte prove di trazione su campioni sia lavati che non lavati.

Le soluzioni da cui derivano le membrane utilizzate sono riportate in Tabella 3.2:

Tabella 3.2: Soluzioni utilizzate per la produzione delle membrane testate durante le prove di trazione

Campione	PMIA (% wt/wt)	LiCl (% wt/wt)
PMIA 14-2 L	14	2
PMIA 14-3,5	14	3,5
PMIA 14-2 NL	14	2

I campioni sono stati prelevati dalle membrane prodotte che presentano differenti orientazioni delle nanofibre, come precedentemente discusso. Dunque verranno analizzati provini con fibre allineate lavate "PMIA 14-2 L", fibre allineate non lavate "PMIA 14-2 NL" e fibre random lavate "PMIA 14-3,5". Per i campioni composti da fibre lavate, si sono realizzati provini prelevando il campione da sottoporre a trazione sia lungo l'asse di rotazione del rullo di raccolta, che coincide con l'asse di allineamento preferenziale delle fibre stesse ("PMIA 14-2 L // " e "PMIA 14-3,5 //"), che ortogonalmente a questo ("PMIA 14-2 L \perp " e "PMIA 14-3,5 \perp "); i provini relativi alla membrana non lavata sono stati realizzati prelevando materiale solo lungo l'asse di rotazione del rullo, i.e. asse di allineamento della fibra.

Per ottenere dei provini adatti alle prove di trazione, le membrane sono state incollate a una maschera di carta, con funzione di supporto, per agevolare il montaggio del campione senza provocarne una precarico eccessivo ed avere la certezza di una presa uniforme da lato a lato del provino.

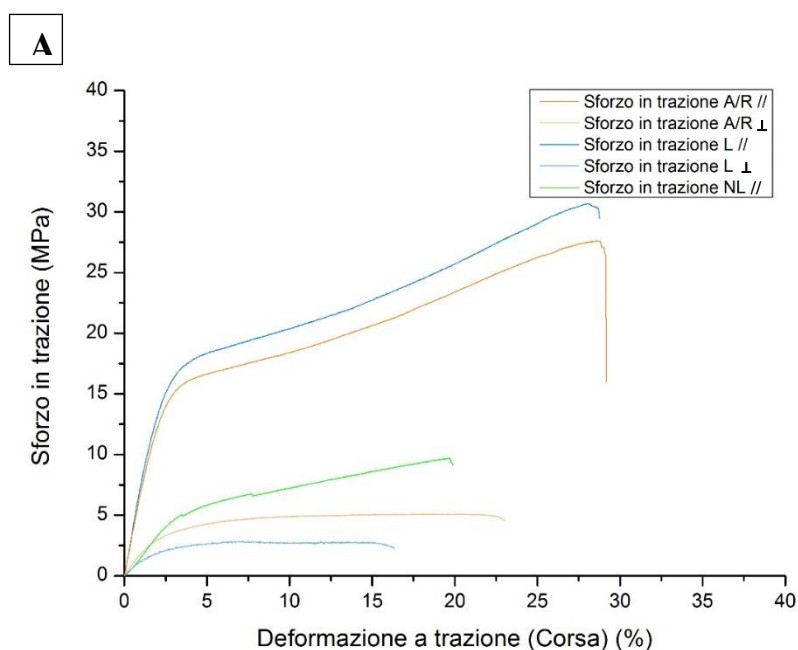
Sono state eseguite almeno 5 prove per ogni tipologia di campione al fine di ottenere valori statisticamente affidabili. Per ciascuna serie di campioni sono stati calcolati:

- il modulo elastico E (determinato ad un allungamento compreso tra 0,5-1%),
- lo sforzo a rottura σ_r e deformazione a rottura ε_r (mediando i valori relativi a ciascuna serie).

In Tabella 3.3 sono riportati gli spessori di ciascuna serie di campioni, mentre in Figura 3.12 sono rappresentati i grafici relativi alle proprietà meccaniche.

Tabella 3.3: Spessori medi dei tappetini utilizzati durante le prove di trazione

Campione	PMIA 14-3,5 //	PMIA14-3,5⊥	PMIA 14-2 L//	PMIA 14-2L ⊥	PMIA NL //
Spessore (μm)	34	16	85	40	80



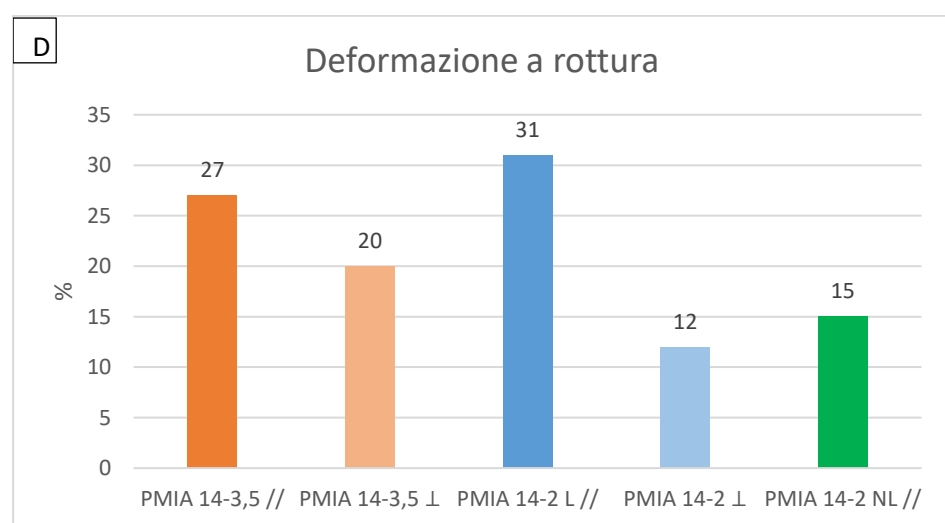
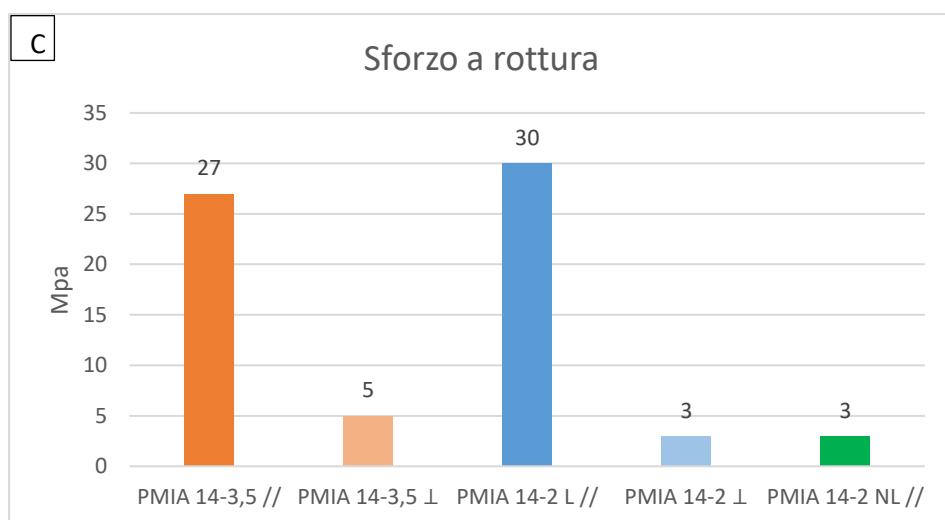
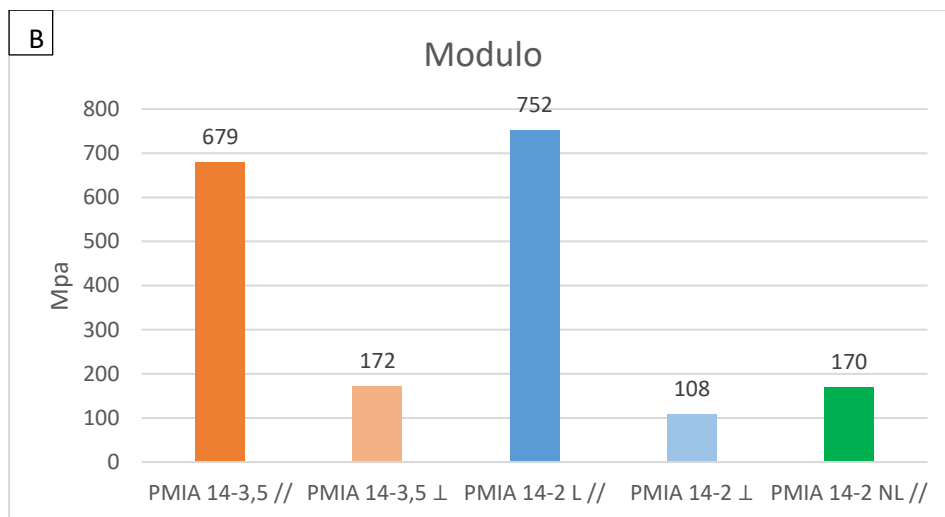


Figura 3.12: Grafico sforzo / deformazione (A), valori di modulo elastico (B), sforzo a rottura (C) e deformazione a rottura (D) relativi alle serie di campioni analizzati

In Tabella 3.4 sono riassunti i valori di modulo, sforzo e deformazione a rottura per le varie serie di campioni. Per rendere più completa l'analisi si è scelto di includere in questa indagine anche i valori, ottenuti in precedenza, relativi alle prove di trazione eseguite su una membrana nanofibrosa di Nylon 6,6 e su una membrana di PMIA filata da una soluzione contenente il 14% wt/wt di PMIA e il 3,5% di LiCl (PMIA 14-3,5 s //). L'unica differenza tra la membrana di PMIA trattata nel lavoro di tesi precedente e quelle analizzate in questo è una sostanziale variazione nello spessore.

Tabella 3.4: Valori relativi al modulo elastico, sforzo a rottura e deformazione a rottura ricavati tramite prova di trazione di PMIA 14-3,5 //, PMIA 14-3,5 ⊥, PMIA 14-2 L //, PMIA 14-2 L ⊥ e PMIA 14-2 NL //

Campione	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%)
PMIA 14-3,5 //	679	27	27
PMIA 14-3,5 ⊥	172	5	20
PMIA 14-2 L //	752	30	31
PMIA 14-2 L ⊥	108	3	12
PMIA 14-2 NL //	170	3	15
Nylon 6,6	77	10	/
PMIA 13-3,5 s //	61	7	/

I valori di modulo elastico ottenuti per le membrane prive di sale e in cui l'orientazione delle fibre è in asse con quella dello sforzo applicato ("PMIA 14-3,5 //" e "PMIA 14-2 L //") sono di gran lunga superiori rispetto a quelli dei campioni in cui le nanofibre sono non lavate o orientate in maniera ortogonale rispetto alla direzione dello sforzo applicato ("PMIA 14-3,5 ⊥", "PMIA 14-2 L ⊥" e "PMIA 14-2 NL//"). Questa osservazione suggerisce che anche la membrana PMIA 14-3.5, che dalle micrografie SEM appare essere composta da fibre con disposizione casuale, ha invece un notevole grado di allineamento, vista l'anisotropia di comportamento meccanico delle fibre nelle due direzioni analizzate. In relazione ai dati ottenuti, è stato quindi possibile definire un "*Indice di allineamento*" (I_a), determinato per membrane dello stesso tipo, corrispondente al rapporto tra le proprietà meccaniche calcolate nella direzione parallela allo sforzo applicato e quelle in direzione ortogonale.

$$I_a = \frac{\text{proprietà Nomex //}}{\text{proprietà Nomex } \perp}$$

Questo rapporto rappresenta in maniera indiretta una stima della quantità di fibre allineate nella stessa direzione che sono presenti nella membrana.

I valori di I_a relativi al modulo e al carico a rottura sono riportati in Tabella 3.5.

Tabella 3.5: Indici I_a relativi ai campioni di PMIA 14-2 L e PMIA 14-3,5 ricavati dai valori di modulo elastico e sforzo a rottura

Campione	I_a (modulo elastico)	I_a (sforzo a rottura)
PMIA L	6,96	10
PMIA A/R	3,95	5,4

Considerando i possibili valori ottenibili, più un campione contiene fibre allineate più il valore di I_a sarà elevato mentre più le fibre sono disposte in maniera random più il valore di I_a si avvicinerà a quello unitario, ottenibile solo quando la risposta del campione è la medesima in entrambe le direzioni (parallela ed ortogonale a quella di trazione).

Le prove dimostrano che le proprietà migliori corrispondono ai campioni composti da fibre lavate, allineate e orientate nella stessa direzione dello sforzo applicato.

Ulteriore conferma di questa ipotesi è il fatto che i valori relativi alle membrane disposte ortogonalmente rispetto alla direzione dello sforzo applicato mostrano un andamento opposto: infatti la membrana “PMIA14-3,5 \perp ” presenta proprietà meccaniche migliori di quella “PMIA 14-2 L \perp ” poiché, in questo caso, la membrana “PMIA 14-3,5 \perp ” possiede parte delle fibre che sono orientate nella direzione ortogonale allo sforzo applicato mentre, la membrana “PMIA14-2 L \perp ”, al contrario, possiede solo fibre orientate in direzione ortogonale rispetto a quella dello sforzo applicato.

Osservando i valori del “PMIA 14-2 NL \parallel ” si nota questi sono i più bassi ottenuti tra le membrane con fibre orientate nella stessa direzione dello sforzo applicato. Si può quindi ipotizzare che il sale residuo, che verosimilmente si trova all'esterno delle singole fibre, porti ad avere un decremento drastico di tutte le proprietà meccaniche analizzate.

Infine confrontando infine i dati ottenuti con quelli relativi al “Nylon 6,6” e a “PMIA 14-3,5 s \parallel ” si notano sostanziali differenze. Per quanto riguarda il “Nylon 6,6” le proprietà riscontrate sono decisamente inferiori a quelle relative al “PMIA 14-2 L \parallel ” e “PMIA 14-3,5 L \parallel ” e questo è dovuto alla differente natura chimica dei polimeri. Analizzando i valori ottenuti per “PMIA 14-2 L \parallel ” e “PMIA 14-3,5 L \parallel ” e confrontandoli con quelli relativi a “PMIA 14-3,5 s \parallel ” si nota anche in questo caso una marcata differenza tra le proprietà

verosimilmente dovuta alla differenza di spessore tra le membrane. Occorre infatti ricordare che la valutazione delle proprietà meccaniche di tappetini nanofibrosi è fortemente dipendente non solo dalla natura chimica del polimero che le compone, ma anche dalla forma specifica in cui si trova: la dimensione e l'orientazione delle fibre, il modo in cui sono interconnesse attraverso concatenamenti sono tutti parametri che svolgono un ruolo fondamentale nel definire la risposta meccanica dell'oggetto alla sollecitazione tensile.

Si può concludere che, se in futuro si deciderà di utilizzare le nanofibre come rinforzo meccanico in materiali compositi, bisognerà sempre rimuovere il sale dalle nanofibre e bisognerà produrre membrane dallo spessore adeguato all'uso.

3.5 Studio cinetico relativo alla reazione di reticolazione di resina epossidica in presenza di nanofibre lavate e non lavate

Questo lavoro di tesi si inserisce in uno studio più ampio, che ha già dimostrato in precedenza [10] come le membrane nanofibrose siano in grado di modificare, migliorandolo, il comportamento a frattura di materiali compositi a base di fibra di carbonio, quando inserite fra strati di preimpregnati. La valutazione di questa capacità può essere seguita mediante test DCB (*Double Cantilever Beam*), che misura la tenacità a frattura interlaminare (*interlaminar fracture toughness*) in modo I, ovvero l'energia necessaria per far sì che la cricca, già innescata, si propaghi di una superficie unitaria. Il “modo I” si riferisce al modo di carico del provino, il quale viene applicato perpendicolarmente alla cricca come mostrato in Figura 3.13.

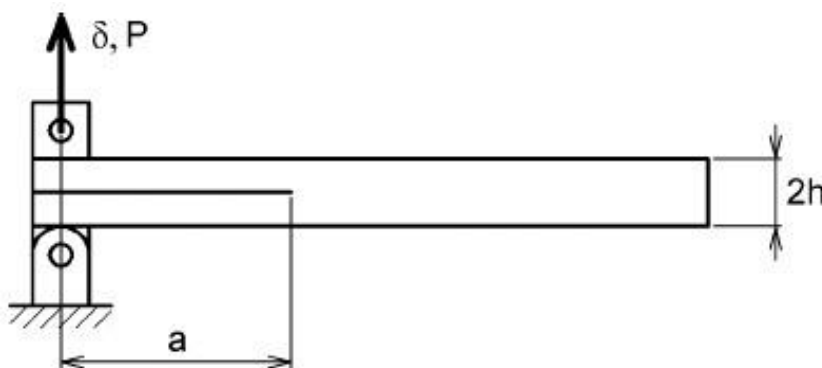


Figura 3.13: Modalità test DCB

Poiché generalmente la delaminazione avviene tra due piani di tessuto in fibra, sia essa di carbonio o di vetro, e la cricca, per sua natura, tende a propagarsi nella zona fra le fibre ricca

in matrice che è meno tenace rispetto alla fibra di carbonio, il risultato finale è che la cricca resta confinata tra i due piani di tessuto adiacenti; il test DCB in Modo I riesce quindi a misurare la resistenza alla delaminazione opposta dalla matrice, non dalle fibre, che agiscono prevalentemente nelle direzioni ortogonali alla direzione della forza applicata.

Benché i primi risultati raccolti analizzando compositi ottenuti inserendo membrane nanofibrose di Nylon 6,6 fra stati di preimpregnato in fibra di carbonio a matrice epossidica avessero dato risultati molto incoraggianti, quando queste sono sostituite con tessuti-non-tessuti di PMIA il composito risultante ha mostrato prestazioni decisamente deludenti, anche rispetto all'analogo non fibro-modificato.

Durante i test sono stati analizzati i comportamenti di campioni, prodotti con le stesse modalità ed i medesimi *prepreg*, sia contenenti le nanofibre lavate PMIA 14-3.5 L (provini DCB-PMIA) sia privi di esse (provini DCB-Virg). In Figura 3.14 sono riportati i grafici forza/spostamento relativi ai compositi vergini (DCB-Virg) e con membrana di PMIA (DCB-PMIA).

Nei grafici di Figura 3.14 è riportata la forza necessaria a permettere la prima apertura della cricca (massimo del primo picco) e, a seguire, la forza richiesta per ogni sua ulteriore propagazione: è facile osservare come la forza necessaria a propagare la cricca negli istanti iniziali sia simile nei due casi, mentre la sua ulteriore propagazione richiede forze mediamente minori in presenza della membrana di PMIA.

Calcolando il valore di G_I , che rappresenta l'energia per unità di superficie necessaria per il propagarsi della cricca, per i provini analizzati, si nota che nel caso del composito nano-rinforzato con la membrana di PMIA, questo è sempre minore rispetto al provino vergine. I risultati delle singole prove effettuate sono stati elaborati ed i valori risultanti, con le relative deviazioni standard, sono mostrati nei grafici di Figura 3.15.

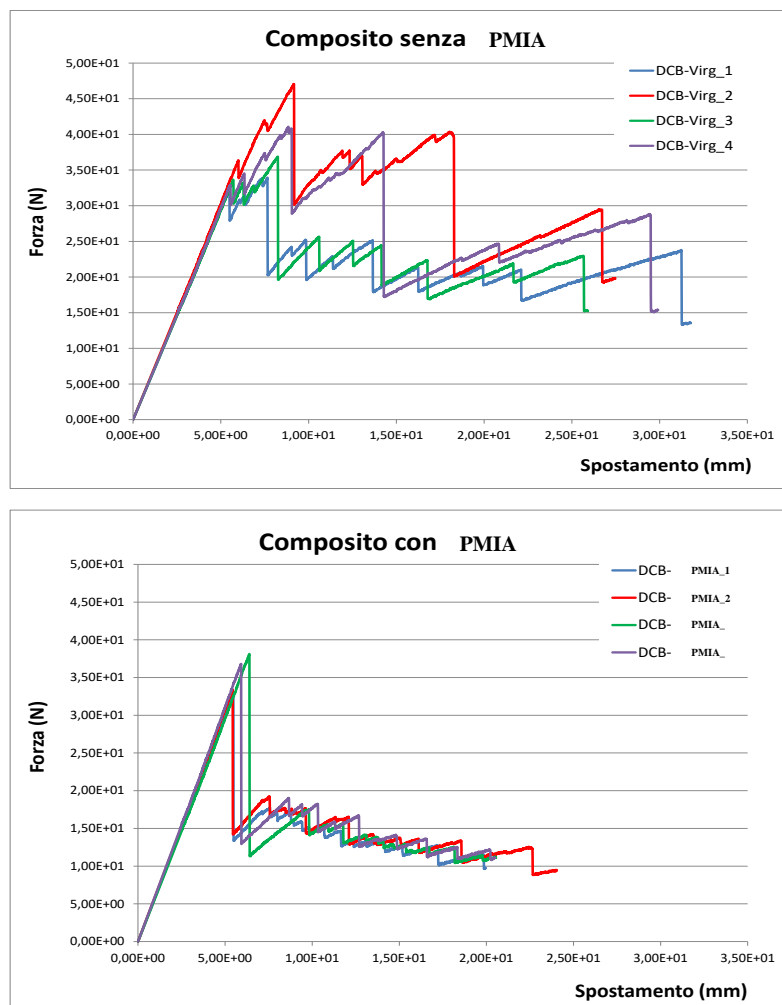


Figura 3.14: Grafici forza/spostamento derivanti dal test DCB relativi ai compositi vergini (DCB-Virg) e con membrana (DCB-PMIA)

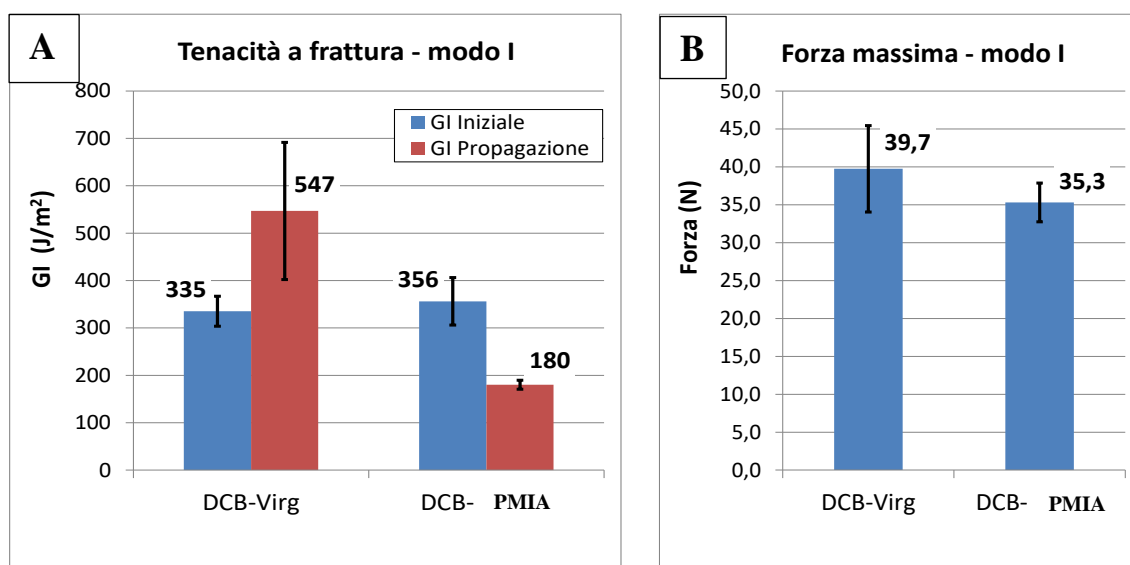


Figura 3.15: Grafici relativi alla tenacità a frattura (A) e della forza massima ricavati tramite test DCB (B)

I dati mostrano che G_I iniziale è confrontabile per entrambe le serie di compositi, mentre il valore di G_I di propagazione è nettamente maggiore nei compositi vergini. Anche i valori di forza massima sembrano a favore dei compositi non caricati.

A partire dai risultati di questa campagna sperimentale, si è quindi deciso di studiare la ragione alla base di questo comportamento. Diverse motivazioni possono essere proposte, fra cui le più plausibili sembrano essere le seguenti:

- un valore troppo basso dello spessore della membrana utilizzata che, come osservato nelle prove di trazione, è un fattore fondamentale per quanto riguarda le proprietà meccaniche delle membrane;
- una scarsa adesione all'interfaccia tra le nanofibre e la resina del prepreg che provoca una diminuzione delle proprietà meccaniche localizzata proprio nella zona di propagazione della cricca;
- una alterazione della reazione di reticolazione della resina che porta ad avere un minore avanzamento di reazione o una variazione delle condizioni ottimali.

I dati discussi precedentemente però, dimostrano che i tappetini sono stati prodotti con uno spessore sufficiente per raggiungere proprietà meccaniche superiori a quelle del Nylon 6,6 già utilizzato e il problema dell'adesione è stato affrontato eliminando il sale residuo dal processo di elettrofilatura. Rimane quindi da investigare se la presenza di nanofibre, con l'eventuale umidità da esse contenuta, possa modificare la reattività della resina.

Per valutare gli effetti che la presenza di nanofibre e sale possono avere sul processo di reticolazione sono state studiate quindi le cinetiche di reticolazione di una resina epossidica, gentilmente fornita dall'azienda Reglass in forma di stato calibrato supportato su carta polietilenata, e la sua variazione in presenza delle nanofibre. Ci sono vari tipi di approcci per studiare la cinetica di reazione di una resina epossidica, ma poiché la cura della resina termoindurente è esotermica (libera calore), ne consegue che la tecnica DSC è uno strumento eccellente per l'indagine che si vuole effettuare.

Sono quindi state condotte misure DSC allo scopo di confrontare la reattività dei due sistemi con e senza le nanofibre di PMIA in quantità nota. Inoltre è stata valutata anche l'influenza eventuale del LiCl necessario al processo sulla reticolazione della resina stessa. I campioni contenenti le fibre lavate verranno in seguito chiamati "Resina + PMIA L" e quelli con le fibre non lavate "Resina + PMIA NL". Tutte le membrane utilizzate in questo tipo di analisi sono state ottenute da soluzioni di PMIA 14-3,5.

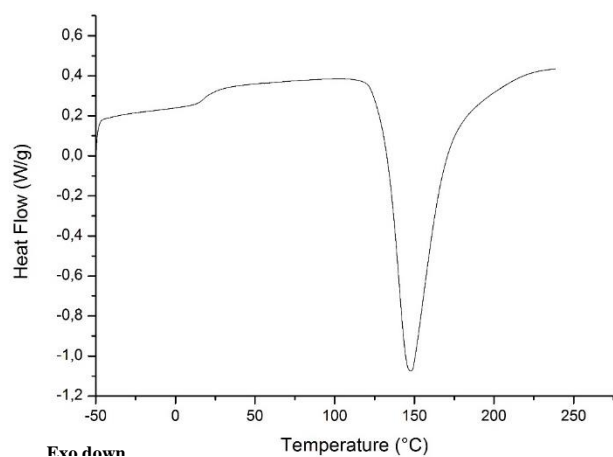


Figura 3.16: Analisi DSC di resina epossidica

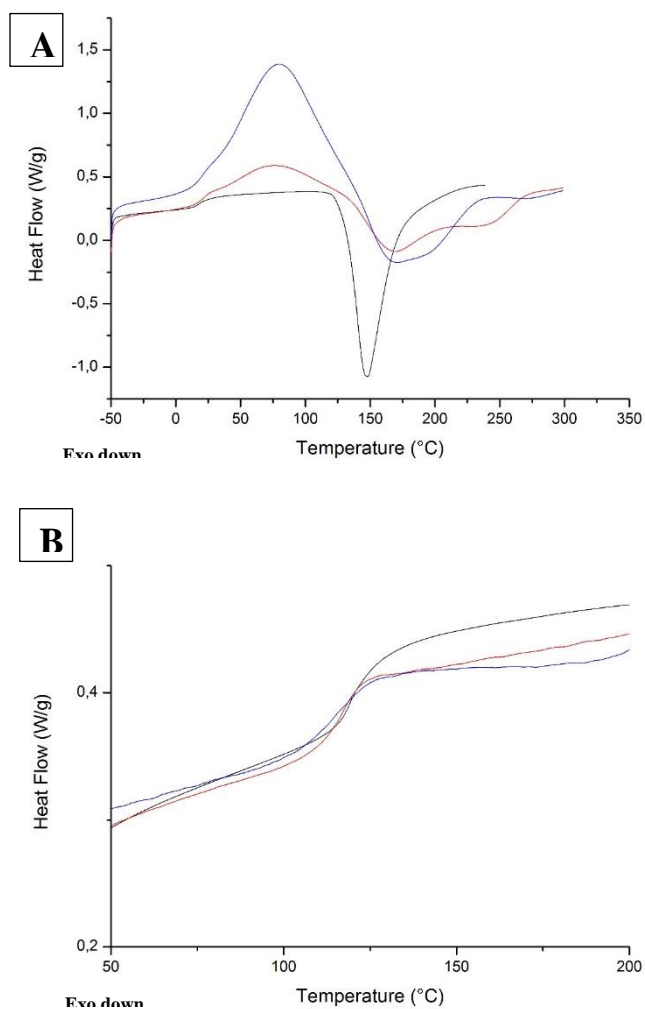


Figura 3.17: Analisi DSC in primo (A) e secondo (B) scan (considerato solo tra 50 e 200 °C) di resina epossidica (—), nanofibre lavate impregnate di resina epossidica (—) e nanofibre non lavate impregnate di resina epossidica (—).

In Figura 3.16 è rappresentato il grafico relativo alla prima scansione di riscaldamento DSC della sola resina alla velocità di 20°C/min. Osservando il grafico si riscontra la presenza di una transizione a gradino intorno i 20 °C, corrispondente alla T_g della resina prima di reticolare, mentre a circa 150°C è presente il massimo del picco corrispondente alla reazione esotermica di reticolazione. Lo stesso tipo di analisi è stato eseguito sulla resina contenente le nanofibre lavate e non lavate e il confronto dei termogrammi è riportato in Figura 3.17.

Confrontando le analisi DSC della sola resina con quelle delle nanofibre impregnate della stessa si notano varie differenze. In entrambi i casi in cui sono presenti le nanofibre a contatto con la resina, si nota un picco endotermico corrispondente all'evaporazione dell'acqua contenuta dalle fibre, come precedentemente osservato sulle nanofibre tal quali (Figura 3.11 A), che non è invece presente nella sola resina. Si osserva inoltre che in presenza delle nanofibre si assiste ad uno spostamento della esoterma relativa alla reazione di reticolazione verso temperature maggiori, con relativo abbassamento dell'intensità del picco e contestuale ampliamento su di un più largo intervallo di temperature. Tale spostamento può indicare la presenza di interazioni tra nanomateriale e matrice che portano alla modifica della cinetica di reticolazione. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.6.

Tabella 3.6: Valori relativi ai ΔH e alle T_g in primo e secondo scan della resina da sola e delle nanofibre lavate e non lavate impregnate di resina

Campione	ΔH (J/g)	T_g primo scan (°C)	T_g secondo scan (°C)
Resina	276	18	119
Resina + PMIA L	222	23	117
Resina + PMIA NL	246	22	114

Nella seconda scansione DSC (Figura 3.17 B) non sono presenti né picchi endotermici corrispondenti a perdite di acqua, né picchi esotermici relativi alla reazione di reticolazione. Questo sta a significare che l'acqua viene rimossa totalmente durante la prima rampa di riscaldamento e che la resina presente ha reticolato completamente nel corso del primo ciclo di riscaldamento. Osservando i valori relativi alle T_g della resina si nota come la presenza delle nanofibre tenda a deprimere questi valori simili, benché la differenza finale risulti piuttosto limitata.

Per avere una panoramica completa sul comportamento della resina e sulla reazione di reticolazione si è scelto di condurre analisi DSC anche in modalità isoterma. I campioni analizzati anche in questo caso sono stati di sola resina e di nanofibre lavate e non lavate impregnate di resina. Per quanto riguarda i campioni di sola resina sono state condotte misure in condizioni isoterme a $T_{iso} = 120, 130, 140$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.18). Le temperature sono state scelte sulla base dell'analisi in scansione dinamica (Figura 3.16), prendendo come temperatura massima (150°C) quella corrispondente al massimo del picco esotermico e come minima quella corrispondente all'inizio del picco esotermico (120°C).

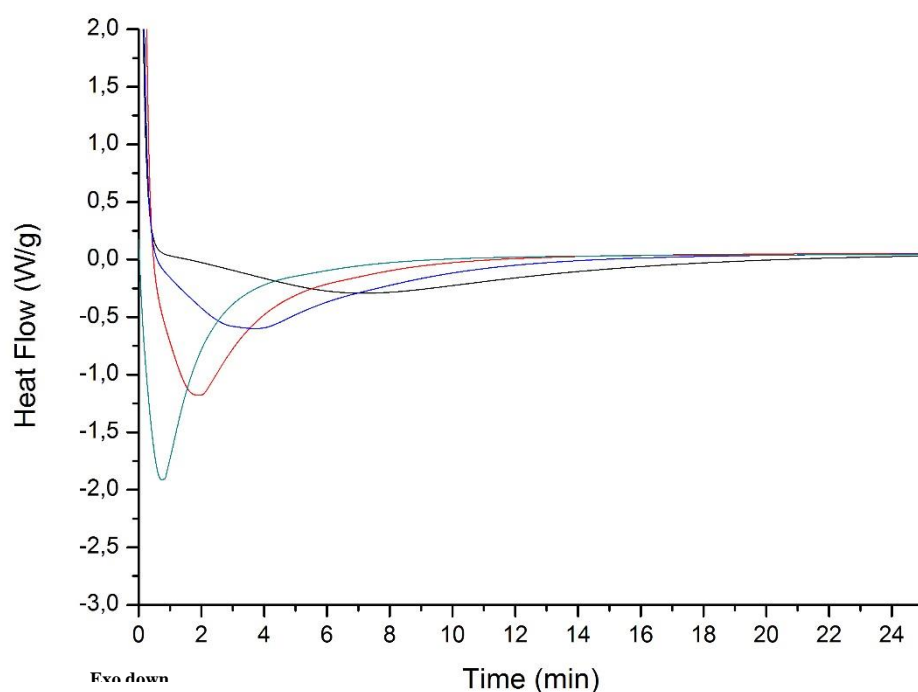


Figura 3.18: Analisi DSC di resina epossidica con isoterma a 120 (—), 130 (—), 140 (—) e 150°C (—)

Confrontando i risultati delle DSC in condizioni isoterme (Figura 3.18) si osserva che tutte mostrano la presenza di un picco esotermico attribuito all'evolversi della reazione di reticolazione della resina: al diminuire di T_{iso} , i relativi picchi di reticolazione si allargano progressivamente, diminuendo di altezza. Inoltre, il tempo necessario a raggiungere il massimo del picco è via via crescente. Per ciascuna curva registrata è stata quindi calcolata l'area sottesa alla stessa, la quale rappresenta l'entalpia totale della reazione di reticolazione in

quelle particolari condizioni ($\Delta H_{T_{iso}}$), e a partire da questo dato è possibile calcolare il grado di reticolazione (α), corrispondente al rapporto tra il $\Delta H_{T_{iso}}$ ed il ΔH_{Tot} , (259 J/g, valore minore rispetto a quello ottenuto per la scansione dinamica pari a 276 J/g) vale a dire l'entalpia di reazione valutata in condizioni dinamiche, sotto l'assunzione che il calore liberato dall'apertura del singolo anello ossiranico sia indipendente dalla modalità con cui questo viene aperto. Questa assunzione permette di poter correlare direttamente l'entalpia della reazione con il suo grado di avanzamento [32][33]. I relativi valori sono riportati in Tabella 3.7.

Tabella 3.7: Valori di $\Delta H_{T_{iso}}$, α e tempo per raggiungere il picco massimo relativi alla resina tal quale a 120, 130, 140 e 150 °C, della resina contenente nanofibre non lavate a 140 °C e della resina contenente nanofibre lavate a 120 °C

Campione	T_{iso} (°C)	$\Delta H_{T_{iso}}$ (J/g)	α	t picco (min)
Resina	150	257	1	0,75
Resina	140	252	0,98	1,94
Resina	130	242	0,94	3,73
Resina	120	238	0,92	7,17
Resina + nanofibra NL	140	149	0,58	2,69
Resina + nanofibra L	120	117	0,46	9,28

Dai dati ottenuti si osserva che al diminuire della temperatura di isoterma anche i valori di $\Delta H_{T_{iso}}$ diventano sempre più piccoli. Il ΔH della reazione di reticolazione condotta in isoterma a 150°C è considerato come valore di entalpia a conversione completa, poiché analogo a quello registrato durante la scansione in condizioni dinamiche. Si può perciò definire il massimo grado di conversione α per ogni T_{iso} , inteso come rapporto tra $\Delta H_{T_{150}}$ e $\Delta H_{T_{iso}}$. E' quindi possibile confrontare l'andamento di α al variare del tempo per prove effettuate a differenti temperature di isoterma semplicemente integrando rispetto al tempo le curve DSC a diverse T_{iso} (Figura 3.18) e rapportando a ΔH_{Tot} il valore dell'integrale all'avanzare del tempo considerato (Figura 3.19).

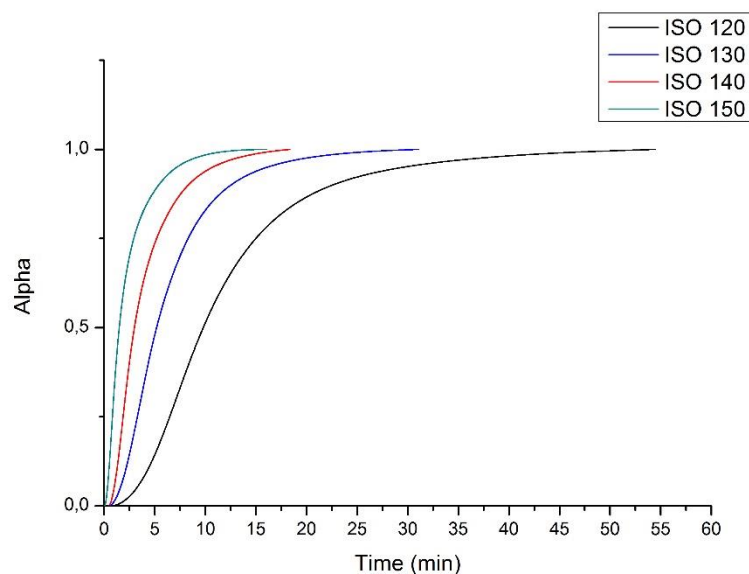


Figura 3.19: Variazione del grado di reticolazione in funzione del tempo al variare della T dello step isoterma, 120 (—), 130 (—), 140 (—) e 150°C (—)

Le curve di Figura 3.19 mostrano che, nonostante il grado reticolazione finale ottenuto risulti simile per tutte le prove, il tempo necessario per raggiungere tale conversione aumenta al diminuire della temperatura applicata.

Per la reazione di reticolazione studiata in condizioni isoterme si nota che in alcuni casi, al variare della temperatura scelta, non si raggiunge la completa reticolazione della resina (Tabella 3.7). Questo fenomeno dipende dal fatto che la velocità di reazione è controllata sia dal processo chimico, sia da effetti diffusivi [34]. All'avanzare della reazione si verificano cambiamenti strutturali nella resina associati a un aumento della viscosità e della T_g del sistema che è ancora dinamico e reattivo, e quindi si modifica in continuazione. Quando la T_g si avvicina alla temperatura di cura isoterma T_{iso} la mobilità delle macromolecole è fortemente ridotta e l'avanzamento della reazione, al posto di essere controllato dalla cinetica del processo chimico, viene determinata dal fenomeno più lento, vale a dire dalla possibilità e dalla velocità di diffondere dei centri reattivi ancora capaci di reagire. Nel caso in cui la temperatura di isoterma sia minore della T_g raggiunta della resina reticolata, si osserva una diminuzione della velocità di reazione fino a raggiungere in alcuni casi anche un arresto della reazione stessa, a meno di non modificare le condizioni di reazione, per esempio innalzando la T_{iso} . Se invece la temperatura di isoterma è maggiore della T_g a reticolazione completa la reazione è ancora prevalentemente controllata chimicamente [7]. Come determinato in precedenza, per la resina utilizzata, la

T_g a reticolazione completa è vicina ai 120°C e per questo motivo le temperature scelte come isoterme sono tutte uguali o superiori ai 120°C in modo da mantenere la velocità di reazione dipendente solo dalla cinetica chimica. È stato eseguito lo stesso tipo di analisi su resina impregnata su nanofibre sia lavate e che non lavate. In questo caso sono state analizzate le cinetiche di reazione in condizioni isoterme a 120 °C per la membrana lavata (L ISO 120) e a 140 °C per la membrana non lavata (NL ISO 140).

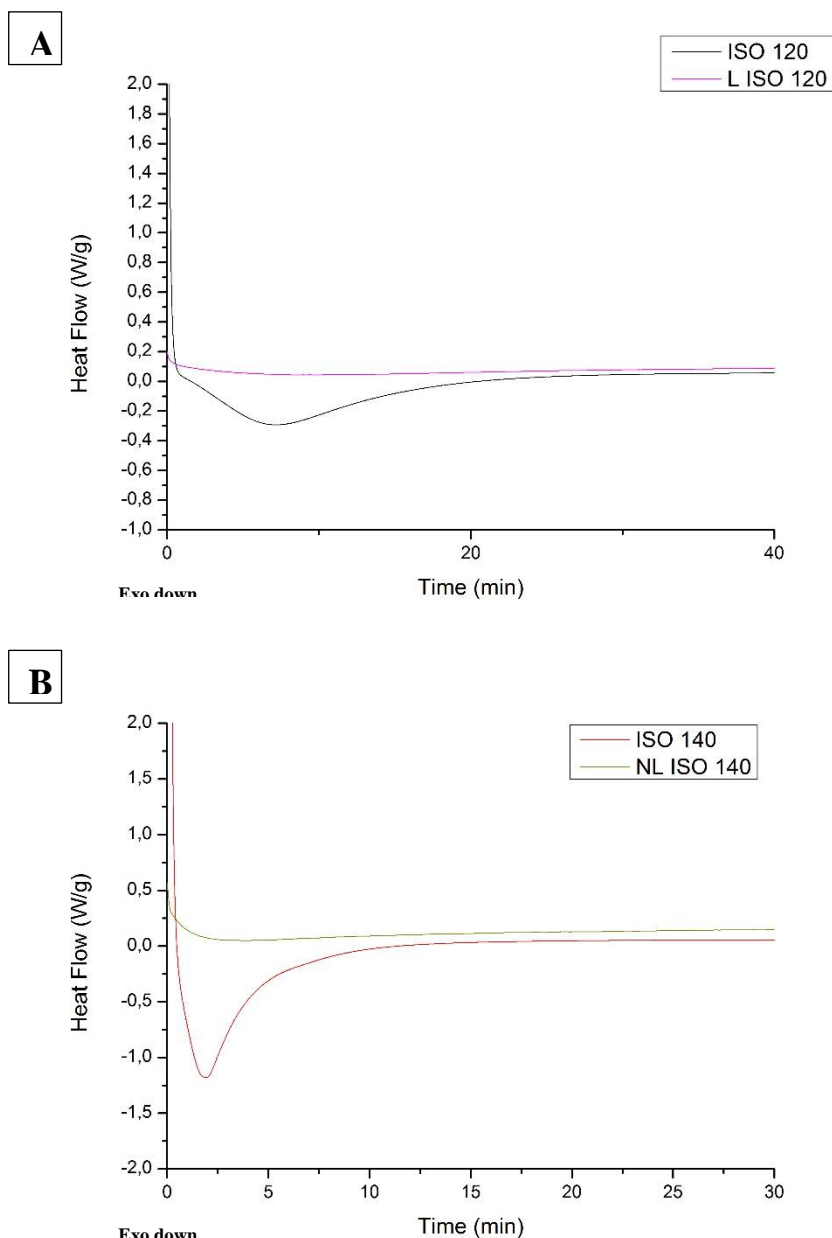


Figura 3.20: Analisi DSC di resina epossidica con isoterma a 120 e 140°C messe a confronto con analisi DSC di resina contenente nanofibre lavate a 120 e non lavate a 140°C

Confrontando i termogrammi ottenuti con quelli registrati per la sola resina in analoghe condizioni si osserva che in entrambi i casi gli eventi esotermici che si registrano in presenza delle fibre (nanofibre lavate in rosa, Figura 3.20 A e non lavate in marrone, Figura 3.20 B) mostrano una intensità decisamente inferiore rispetto a quella della resina tal quale. (in nero, Figura 3.20 A e rosso, Figura 3.20 B). Ai fini del confronto, l'intensità delle curve riportate in Figura 3.17 è stata normalizzata valorizzando la sola frazione di resina, quando questa è posta a reagire in DSC in presenza delle nanofibre. Grazie a queste informazioni si può dedurre che le reazioni di reticolazione di resina impregnata su nanofibre siano notevolmente modificate dalla presenza del nanorinforzo. Anche in questo caso sono state misurate le aree sottese alle curve, che rappresentano l'entalpia di reazione ($\Delta H_{T_{iso}}$) calcolate alle diverse T_{iso} . Poiché la capacità della resina di reticolare dovrebbe essere analoga a quella della resina si utilizza lo stesso valore di ΔH_{Tot} , (259J/g) precedentemente utilizzato per la determinazione del grado di avanzamento della reazione della resina tal quale. I dati relativi alle varie prove effettuate sono riportati in Tabella 3.7. Gli andamenti del grado di avanzamento della reticolazione α contro tempo sono raffigurati in Figura 3.21.

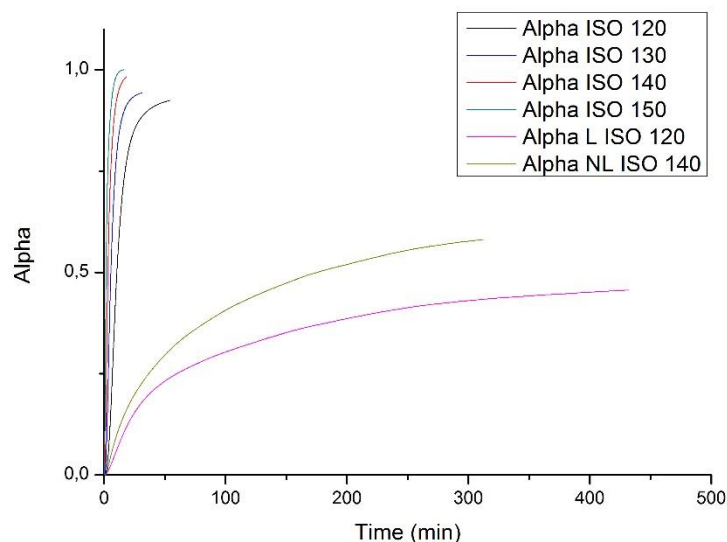


Figura 3.21: Andamenti di α in funzione del tempo relativi alle reazioni di reticolazione di sola resina e resina con nanofibre lavate e non lavate

Dalle curve di Figura 3.21 si osserva che nel caso in cui siano presenti le nanofibre, sia lavate che non, il grado di reticolazione resta basso anche per tempi molto lunghi, rispetto a quanto osservato per la sola resina.

Comunemente durante lo studio della cinetica di reazione delle resine epossidiche viene adottato un approccio fenomenologico [33][36] che, considerando la reticolazione di una resina come la somma del comportamento di ogni singolo evento reattivo e riassumendo il tutto come se nel complesso risultasse una sola reazione, è in grado di fornire una stima semplificata della cinetica del processo globale. Di conseguenza, i parametri cinetici calcolati seguendo questo approccio, vengono definiti parametri cinetici apparenti [32][37], proprio perché non fanno riferimenti a singoli eventi reali, ma più che altro ad una ipotetica reazione di cura semplificata. Vale inoltre ancora l'assunzione, precedentemente discussa, che il calore liberato dall'apertura del singolo anello ossiranico sia indipendente dalla modalità con cui questo viene aperto. In condizioni isoterme, la velocità di avanzamento della reazione di cura in funzione del tempo ($d\alpha/dt$) è dunque definita dall'equazione (3.1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.1)$$

in cui $f(\alpha)$ è una funzione della conversione istantanea al tempo t . Nel caso delle resine epossidiche, per le quali si riscontra un aumento dell' α massimo raggiungibile e una diminuzione del tempo necessario a raggiungere la massima velocità di reazione all'aumentare della temperatura [38], si assume che il processo possa essere rappresentato da un modello autocatalitico per cui è possibile scrivere (3.1) la seguente equazione (3.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1 - \alpha)^p \quad (3.2)$$

dove $k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$

I parametri cinetici da determinare sono quindi l'energia di attivazione E_a , l'ordine di reazione $m + p$ e il fattore pre-esponenziale A .

La velocità di reazione $d\alpha/dt$ è stata calcolata derivando rispetto al tempo (Figura 3.22):

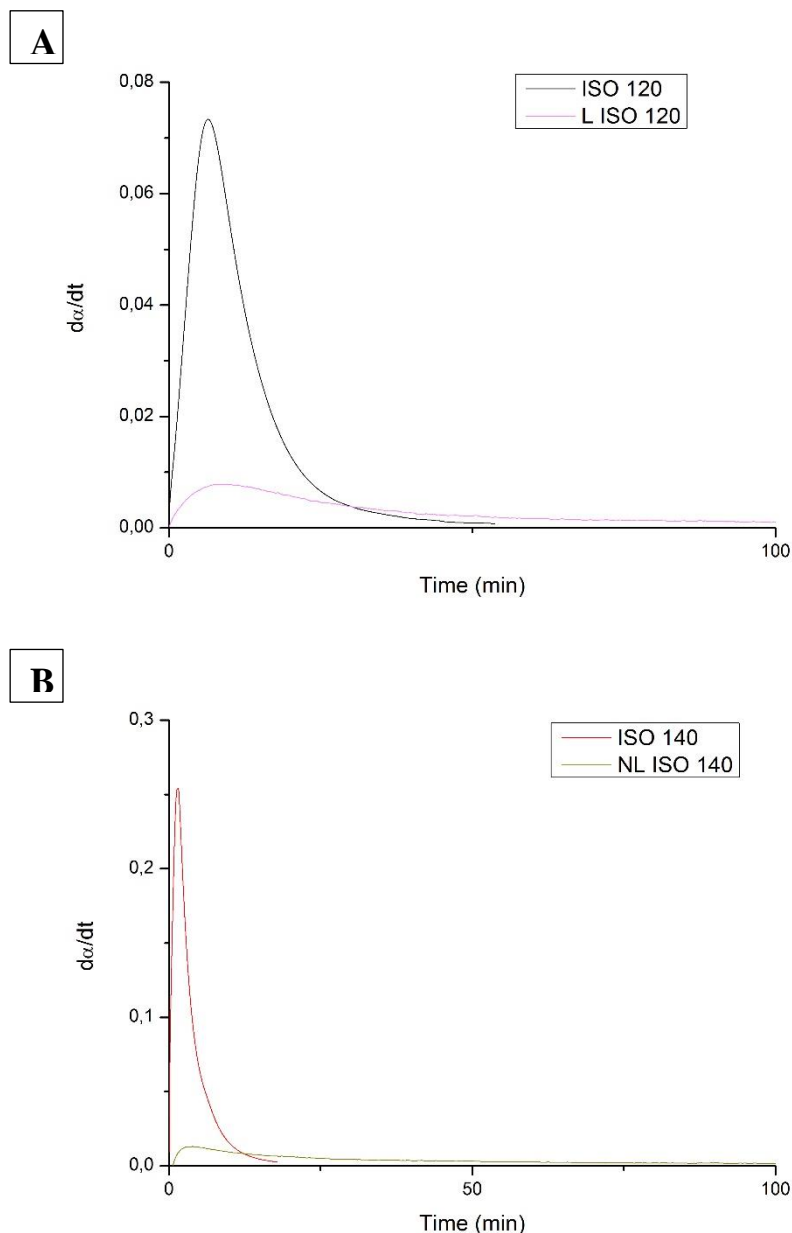


Figura 3.22: Derivate $d\alpha/dt$ rispetto al tempo di analisi DSC di resina epossidica con isoterma a 120 e 140°C messe a confronto con derivate $d\alpha/dt$ rispetto al tempo di analisi DSC di resina contenente nanofibre lavate a 120 e non lavate a 140°C

Questi grafici presentano un andamento caratterizzato dalla presenza di un massimo che ancora una volta è caratteristico delle reazioni autocatalitiche [32], a conferma dell'assunzione fatta precedentemente, che all'aumentare della temperatura, il valore della velocità di reazione aumenta. In Figura 3.22 A e 3.22 B si osserva che il picco relativo alla sola resina è molto più alto di quello relativo alla resina contenente nanofibre. Questo sta a significare che la velocità della reazione è dipendente dalla presenza delle nanofibre, in

particolare queste provocano una riduzione della reticolazione massima ottenibile come mostrato in Figura 3.21.

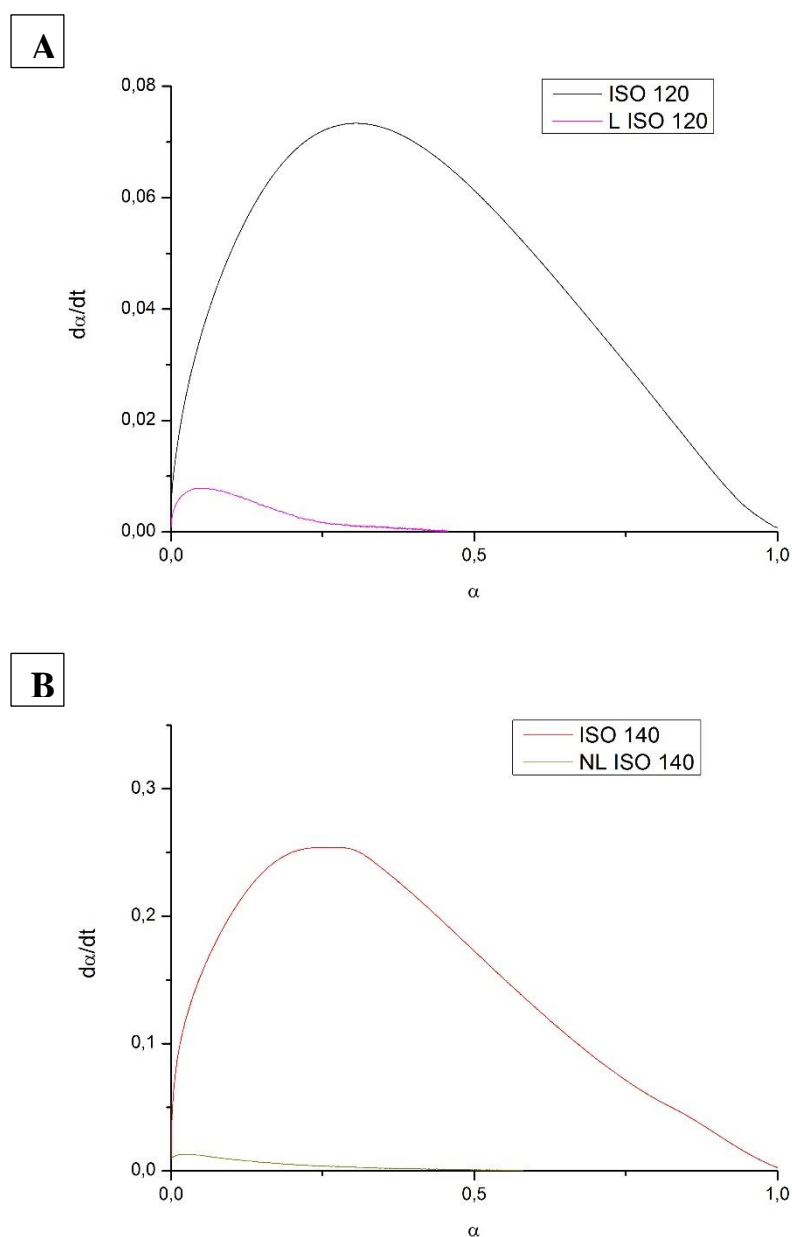


Figura 3.23: Derivate da/dt rispetto ad α di analisi DSC di resina epossidica con isoterma a 120 e 140°C messe a confronto con derivate da/dt rispetto ad α di analisi DSC di resina contenente nanofibre lavate a 120 e non lavate a 140°

Anche in questo caso riportando in grafico la variazione della velocità di reazione (da/dt) in funzione del grado di *curing* α (Figura 3.23), si ottengono delle curve relative ai campioni contenenti le nanofibre molto più basse rispetto a quelle della resina tal quale. Tutto ciò può implicare una possibile interazione chimica tra nanofibre e matrice che porta

ad avere una diminuzione della velocità di reazione e una minore frazione di molecole che riescono a reticolare dovuta da una maggiore dipendenza della velocità di reazione dalla diffusione delle molecole. Una possibile problematica dell'utilizzo di queste membrane in compositi laminati in fibra di carbonio a matrice epossidica potrebbe essere la variazione delle proprietà meccaniche di tali compositi. La valutazione completa dei parametri cinetici relativi alla resina impregnata sulle nanofibre, permetterebbe di poter utilizzare i valori ottenuti in opportuni software di simulazione di cura di materiali termoindurenti, permettendo di trovare le condizioni di reazione ottimali per poter produrre materiali compositi con una prestazione ottimizzata, superando così i problemi di prestazione precedentemente osservati nella produzione di compositi che contengono nanofibre di Nomex.

3.6 Prove di resistenza alla fiamma al cono-calorimetro

Uno dei metodi utilizzati per valutare il comportamento alla fiamma di un materiale è mediante la prova al cono-calorimetro. Nel processo il campione viene sottoposto a riscaldamento mediante un elemento riscaldato elettricamente e si determina la sua risposta al calore che simula una situazione di incendio.



Figura 3.24: Cono calorimetro

I principali dati che vengono monitorati durante le prove al cono-calorimetro sono:

- *Heat release rate* (HRR), espresso in KW/m^2 , rappresenta la potenza termica rilasciata dal campione per metro quadrato di superficie irradiata;
- *Total heat released* (THR), espresso in MJ/m^2 , rappresenta il calore totale rilasciato;
- *Time to ignition*, tempo trascorso tra l'inizio dell'esposizione del campione alla sorgente termica in presenza di un sistema di accensione e il momento in cui si forma la prima fiamma, espresso in secondi;
- *Mass loss rate*, registra la perdita di massa del campione in funzione del tempo.

Poiché è noto che il PMIA possiede intrinsecamente ottime capacità di resistenza al fuoco [39] si è deciso di valutare il contributo che una membrana nanofibrosa di PMIA può avere sul comportamento alla fiamma di altri materiali. In particolare, si è voluto vedere l'impatto su compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica e sul legno. Per fare ciò sono state applicate le condizioni sperimentali comparabili a quelle della propagazione di un incendio di media dimensione.

Per questo tipo di studio si è scelto di utilizzare una membrana prevalentemente orientata nella direzione di rotazione del collettore in quanto un tessuto-non-tessuto orientato presenta una densità di fibre per unità di volume, maggiore rispetto ad uno completamente random. D'altronde, il completamento allineamento delle fibre rende difficile da maneggiare la membrana, e quindi potrebbe creare spazi vuoti indesiderati in fase di applicazione. Per questo motivo tutte le membrane utilizzate nella determinazione del comportamento alla fiamma derivano dalla elettrofilatura di soluzioni PMIA 14-3,5 che, anche se sembra vere una disposizione casuale delle fibre, ha dimostrato un notevole grado di allineamento nell'ambito della determinazione delle proprietà meccaniche. L'utilizzo di una membrana con un alto numero di fibre per unità di volume implica che è necessario uno spessore minore del foglio di ricopertura per ricoprire omogeneamente la superficie da proteggere quando questo viene applicato superficialmente sul campione, rendendo in questo modo più pratico il prodotto finale.

Durante l'analisi sono stati analizzati campioni di riferimento senza nanofibra (Bianco) e analoghi campioni contenenti il nanomateriale (PMIA). Per ottenere una panoramica completa sul comportamento di queste membrane sono stati preparati diversi tipi di campioni. Sono stati analizzati due tipologie di provini in fibra di carbonio:

- la membrana nanofibrosa lavata è stata applicata superficialmente sul prepreg prima del processo di cura di quest'ultimo (composito con nanofibra impregnata

CI, CI PMIA), in modo che le nanofibre fossero completamente impregnate di resina;

- la membrana nanofibrosa lavata è stata applicata, mediante l'utilizzo di una vernice (Composito con vernice, CV, CV PMIA), sulla superficie del composito dopo la cura di quest'ultimo.

Per i provini in legno sono stati preparati tre tipi di campione:

- il provino di legno è stato ricoperto da uno strato di adesivo a base vinilica (legno con colla, LC) su cui è stato posto uno strato di nanofibra lavata (LC PMIA L);
- il provino di legno è stato ricoperto da uno strato di adesivo a base vinilica (LC) su cui è stato posto uno strato di nanofibra non lavata (LC PMIA NL);
- il provino di legno è stato ricoperto da uno strato di vernice (legno con vernice, LV) su cui è stato posto uno strato di nanofibra lavata (LV PMIA L).

Qualora sia stata utilizzata vernice o adesivo, il relativo bianco è stato trattato in maniera analoga, in modo da escludere il contributo di quest'ultimo dalla prestazione della membrana nanofibrosa. In Figura 3.25 sono riportati come esempio le superfici dei campioni in legno ricoperti di adesivo con e senza membrana in superficie.



Figura 3.25: Campioni in legno ricoperti di adesivo con e senza membrana in superficie

I risultati relativi ai provini in fibra di carbonio con membrana inglobata dalla resina sono stati analizzati e sono confrontati con quelli ottenuti dai relativi bianchi (Figura 3.26).

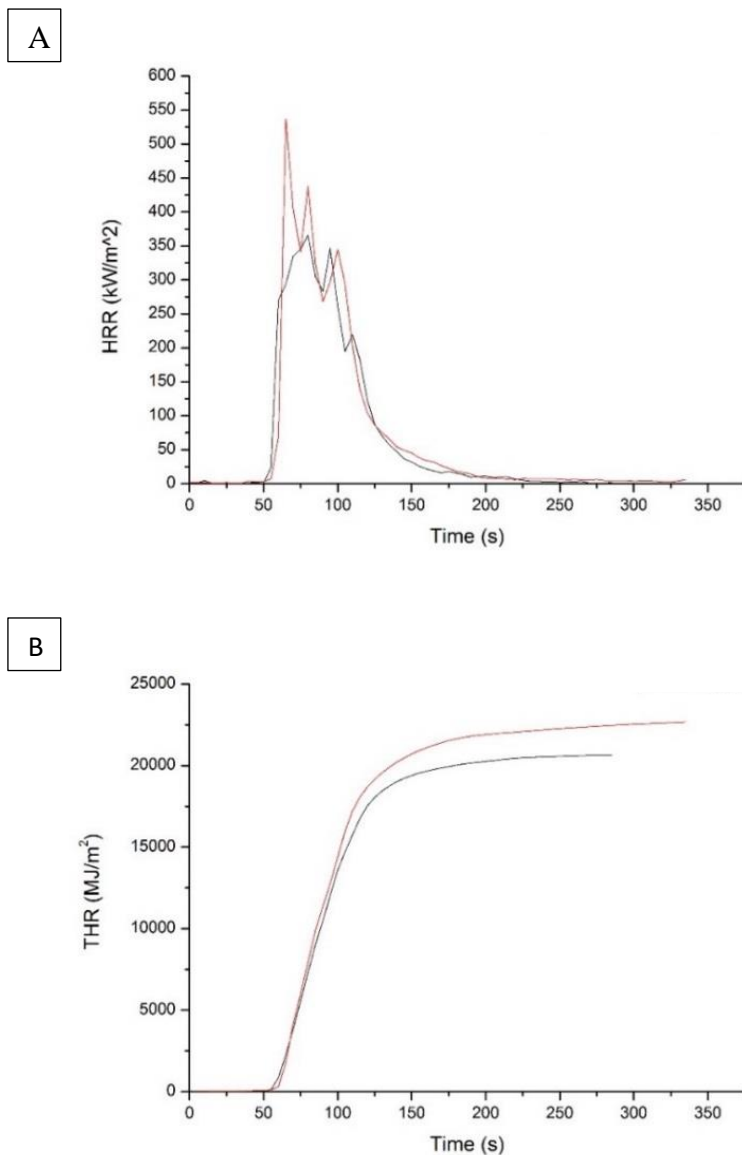


Figura 3.26: Curve relative a HRR e THR relative ai campioni CI Bianco (—) e CI PMIA (—)

Come si osserva dai grafici riportati, i valori relativi all'HRR dei bianchi e dei campioni contenenti le nanofibre (Figura 3.26 A) sono molto simili tra loro e lo stesso si riscontra anche per la velocità di ignizione dei campioni. Una differenza osservabile tra il bianco e il campione contenente il PMIA è invece nel calore totale prodotto (THR) durante la reazione di combustione (Figura 3.26 B). Il campione contenente le nanofibre produce un calore totale di reazione addirittura maggiore rispetto al bianco e questo potrebbe dipendere dal fatto che la membrana funge da ulteriore fonte di combustibile, una volta che il processo ha avuto inizio. Nonostante non ci siano modifiche sostanziali nel comportamento alla fiamma è importante notare che i risultati riportati si riferiscono all'utilizzo di membrane di PMIA

elettrofilato sottili (80 μm); l'utilizzo di spessori maggiori è sicuramente una possibilità da valutare per migliorare le prestazioni alla fiamma lavorando con questa configurazione.

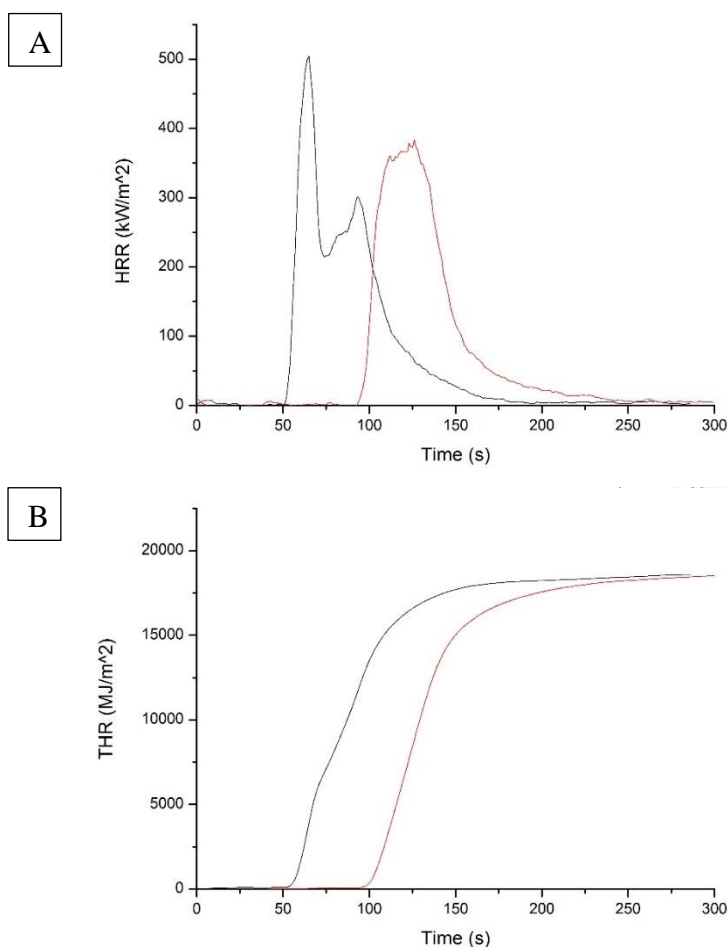


Figura 3.27: Curve relative a HRR e THR relative ai campioni CV Bianco (—) CV PMIA (—)

I dati relativi ai provini CV PMIA 1, 2 e 3 sono stati analizzati e confrontati con quelli ottenuti dai relativi bianchi (Bianco) come riportato in Figura 3.27.

I risultati ottenuti sono stati riassunti in Tabella 3.8:

Tabella 3.8: Valori HRR, THR e tempo di ignizione relativi ai campioni analizzati mediante prova al cono calorimetro

Campione	HRR max (KW/m²)	THR (MJ/m²)	Tempo di ignizione (s)
CV Bianco 1	505	18593	48
CV Bianco 2	382	19150	47
CV PMIA 1	366	20644	110
CV PMIA 2	425	19463	80
CV PMIA 3	383	18529	91

Al fine di facilitare il confronto dei dati ottenuti con e senza la membrana elettrofilata di PMIA in superficie in Figura 3.28 si riporta il discostamento della media di valori calcolati per tutte le ripetizioni, facendo riferimento al comportamento del bianco valutato come 100% della singola prestazione.

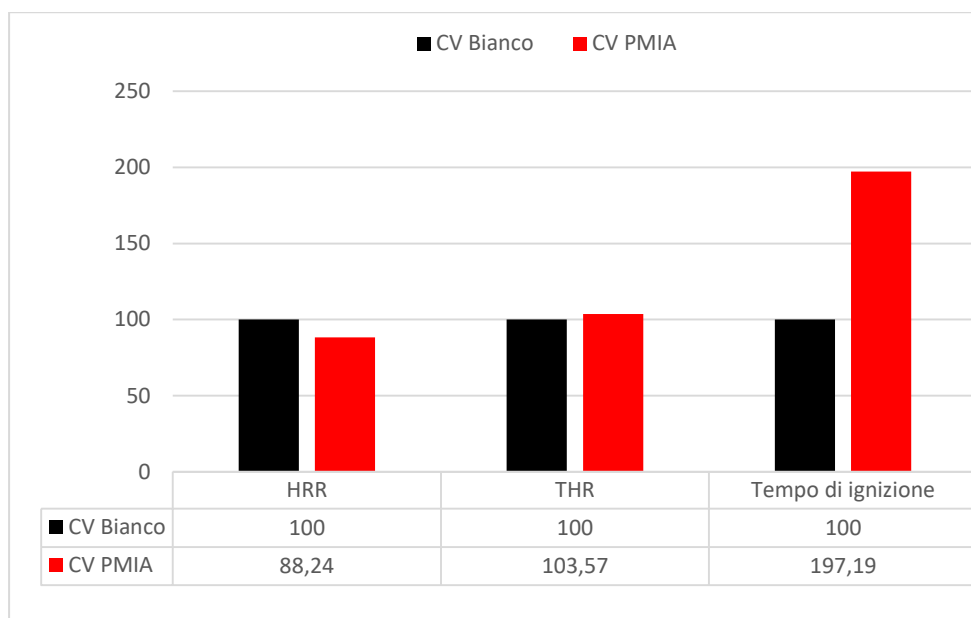


Figura 3.28: Valori di HRR, THR e tempo di ignizione riportati in percentuale relative ai campioni del CV Bianco e PMIA

Dai grafici si nota che i valori di HRR_{max} e THR (Figura 3.27 A, B e Figura 3.28) sono simili per entrambi i tipi di campione. Per quanto riguarda il tempo di ignizione, nel caso in cui la membrana sia applicata superficialmente, i valori ottenuti rispetto a questo parametro sono molto più alti di quelli ottenuti con i provini di solo legno portando addirittura ad un ritardo nell'ignizione pari a circa 60 secondi nella condizione simulata di propagazione di un incendio di media dimensione. Tutto ciò implica un ottimo effetto della membrana come ritardante di fiamma se applicata superficialmente sul composito senza che questo sia inglobato dalla resina.

Le prove relative ai provini in legno sono state eseguite comparando il comportamento del legno tal quale ricoperto di colla vinilica (Bianco LC), con campioni ricoperti sia dalla membrana lavata (LC PMIA L) e che non lavata (LC PMIA NL) applicata tramite uno strato di colla vinilica. Le curve relative a ciascuna serie di provini sono illustrate in Figura 3.29.

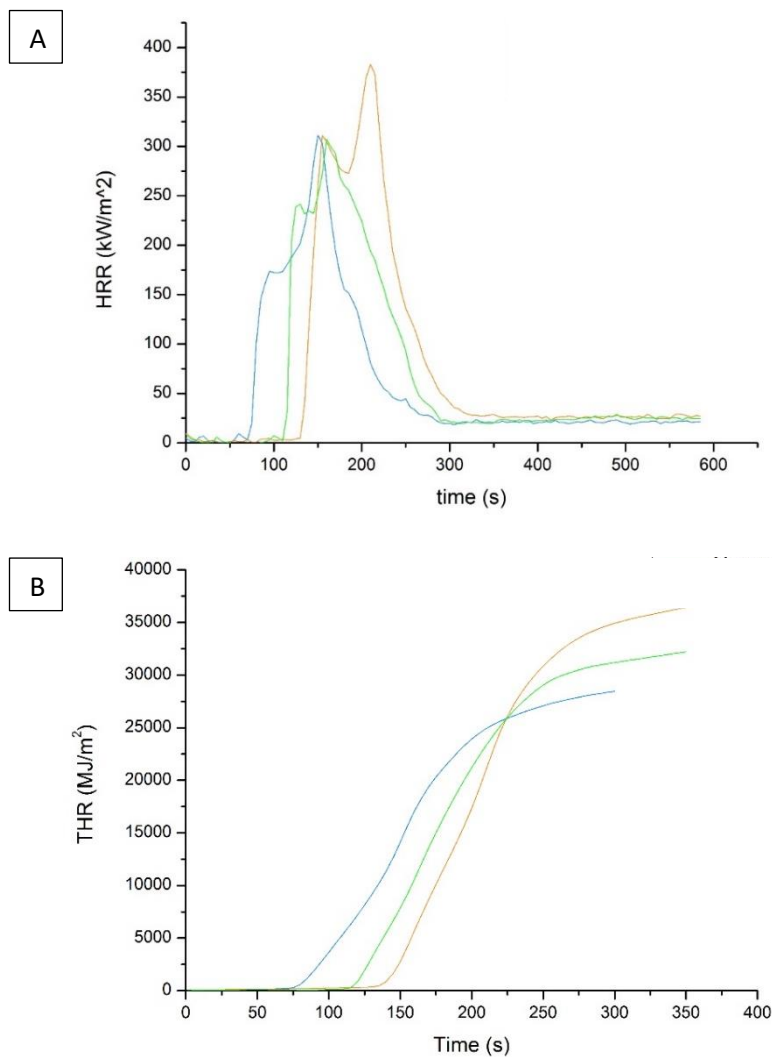


Figura 3.29: Curve relative a HRR e THR relative ai campioni LC Bianco (—), LC PMIA L (—) e LC PMIA NL (—)

I risultati ottenuti sono stati riassunti nella seguente Tabella 3.9.

Tabella 3.9: Valori HRR, THR, tempo di ignizione relativi ai campioni analizzati mediante prova al cono calorimetro

Campione	HRR max (KW/m ²)	THR (MJ/m ²)	Tempo di ignizione (s)
LC Bianco 1	311	28451	70
LC Bianco 2	283	29003	85
LC PMIA NL 1	269	31736	95
LC PMIA NL 2	300	34527	110
LC PMIA NL 3	307	32209	110
LC PMIA L 1	382	36441	130
LC PMIA L 2	354	35117	135

Anche in questo caso in Figura 3.30 si riporta il discostamento della media di valori calcolati per tutte le ripetizioni, facendo riferimento al comportamento del bianco valutato come 100% della singola prestazione, applicate alla superficie del legno tramite cola vinilica.

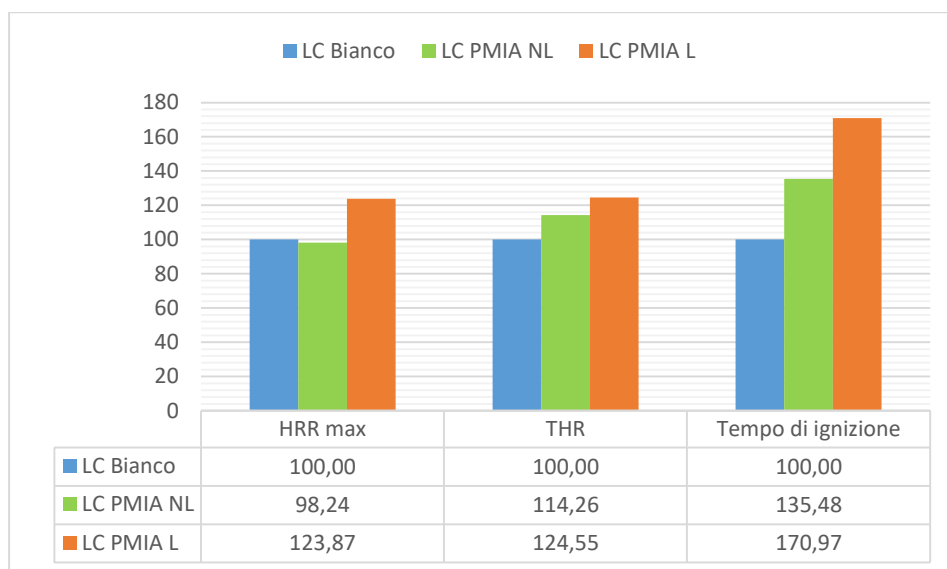


Figura 3.30: Valori di HRR, THR e tempo di ignizione riportati in percentuale relativi ai campioni del Bianco, PMIA NL e PMIA L

Osservando i risultati relativi all'HRR si nota come i valori corrispondenti ai campioni contenenti le nanofibre lavate sono sensibilmente maggiori di quelli relativi al bianco e ai compositi contenenti le nanofibre non lavate. Questo risultato può dipendere dal fatto che le nanofibre stesse fungono da materiale combustibile oltre al legno e che la presenza di LiCl nella membrana sia in grado di modificare il comportamento del materiale composito alla fiamma, contribuendo a compensare l'effetto negativo di aumento della velocità del calore evoluzione del calore apportato dalla presenza della nanofibra. Considerazioni simili possono essere fatte anche per i risultati relativi al THR.

Un notevole effetto della presenza delle nanofibre superficiale viene invece osservato ancora una volta nel caso del tempo di ignizione: i valori ottenuti rispetto a questo parametro sono molto interessanti in quanto i provini contenenti le nanofibre mostrano tempi di ignizione significativamente più alti (e quindi un marcato effetto di ritardo alla fiamma) rispetto a quelli ottenuti con i provini di solo legno. In particolare i risultati migliori si riscontrano con i provini contenenti le nanofibre lavate che mostrano un ritardo nei tempi di ignizione rispetto ai campioni di solo legno che si aggira sui 60 secondi mentre quelli contenenti nanofibre non lavate mostrano un ritardo minore, variabile tra i 15-30

secondi. Questo risultato è molto incoraggiante in quanto il ritardo ottenuto deriva dall'aggiunta di poco materiale nanofibroso (circa 0,6 – 0,7 g per campione, per oltre 20g di peso del singolo provino di legno).

I risultati ottenuti relativi ai provini in legno con applicata superficialmente la membrana nanofibrosa lavata mediante l'utilizzo di vernice confrontati con quelli ottenuti dai relativi bianchi sono riportati in Figura 3.31.

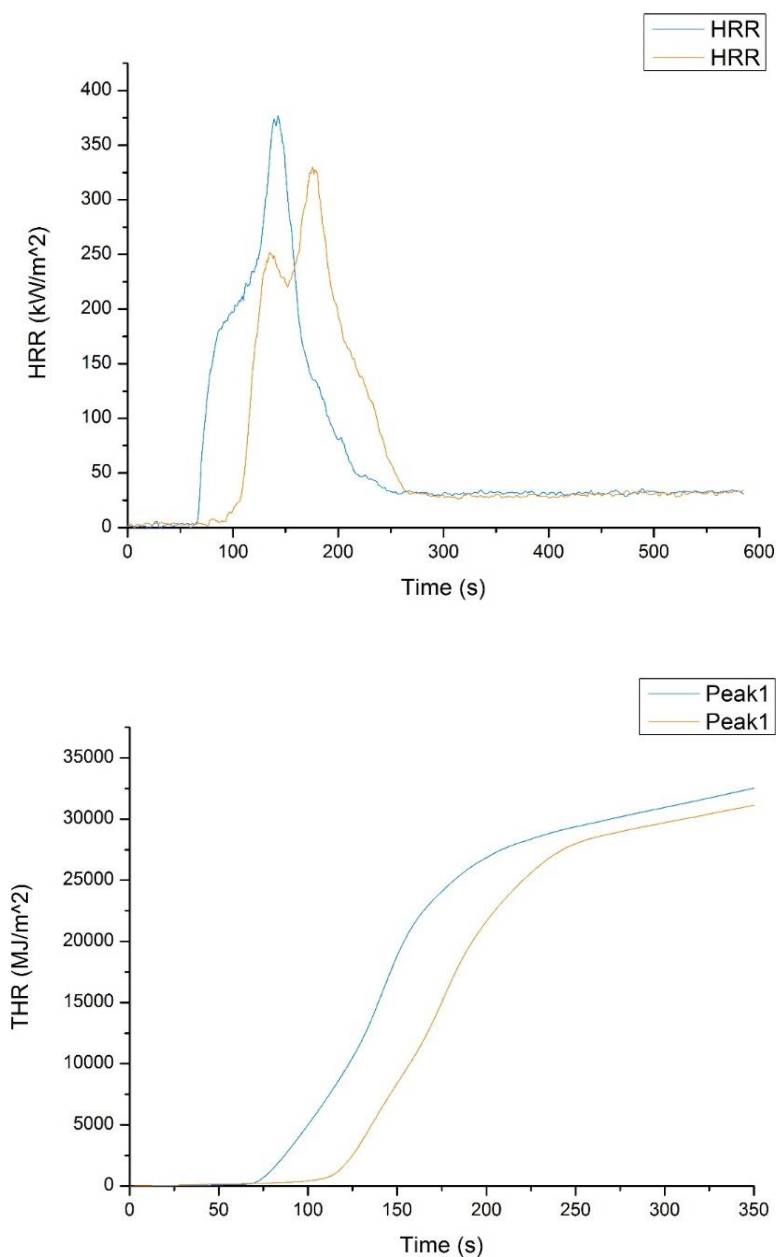


Figura 3.31: Curve relative a HRR e THR relative ai campioni LV Bianco (—), LV PMIA L (—)

I valori ottenuti sono riportati in Tabella 3.10:

Tabella 3.10: Valori HRR, THR e tempo di ignizione relativi ai campioni analizzati mediante prova al cono calorimetro relativi ai campioni in legno ricoperti con vernice

Campione	HRR max (KW/m ²)	THR (MJ/m ²)	Tempo di ignizione (s)
LV Bianco 1	397	30872	72
LV Bianco 2	377	32521	64
LV Bianco 3	348	31579	73
LV PMIA 1	330	31129	91
LV PMIA 2	335	31782	99
LV PMIA 3	338	31270	109

Infine in Figura 3.32 si riporta il discostamento della media di valori calcolati per tutte le ripetizioni, facendo riferimento al comportamento del bianco valutato come 100% della singola prestazione per quanto riguarda nanofibra applicate alla superficie del legno tramite vernice.

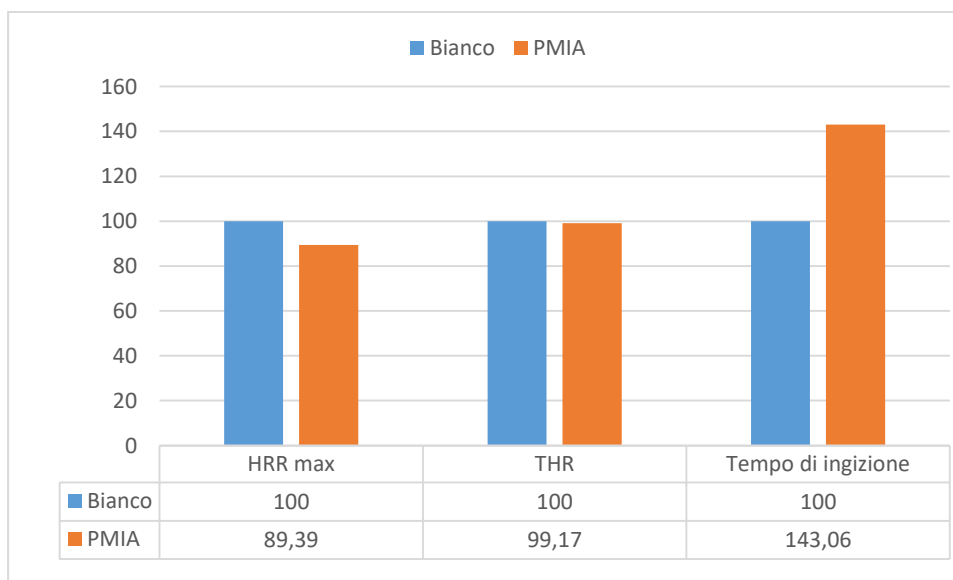


Figura 3.32: Valori di HRR, THR e tempo di ignizione riportati in percentuale relativi ai campioni del Bianco e PMIA

I risultati ottenuti mostrano valori di HRR_{max} e THR confrontabili tra le due tipologie di campione. Osservando il tempo di ignizione, si nota che i valori sono più bassi rispetto a quelli ottenuti per i campioni dove la membrana è applicata superficialmente mediante l'adesivo. In questo caso il ritardo è pari a solo 30 secondi circa e questo risultato può

essere spiegato in base alla differente adesione tra membrana e legno. Nel caso in cui la membrana è applicata con la vernice infatti l'adesione tra legno e nanofibre sulla superficie lignea è minore rispetto a quando viene applicata la colla vinilica. La minor adesione dipende verosimilmente dal fatto che, durante la preparazione dei campioni, la vernice viene assorbita maggiormente dal legno e quindi riesce a impregnare meno le fibre rispetto all'adesivo. In questo modo, durante la simulazione di incendio le nanofibre si separano dalla superficie del legno sottostante, che è impregnata di vernice, creando così sacche di gas infiammabile che si fanno esplodere le bolle dall'interno infiammandosi.

4. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono state prodotte membrane nanofibrose di Nomex mediante elettrofilatura da utilizzarsi per la modifica funzionale delle proprietà di compositi a matrice epossidica. Le soluzioni di Nomex sono state preparate in DMAc in presenza di LiCl a partire da polimero commerciale. Micrografie SEM e analisi EDX mostrano che un semplice lavaggio con acqua è in grado di allontanare efficacemente il sale richiesto durante il processo che rimane depositato sulle fibre.

E' stato inoltre osservato come la quantità di sale contenuto nel sistema solvente provoca una diversa orientazione delle fibre. Sono stati prodotti tappetini da soluzioni contenenti diverse quantità di sale (2-2,5-3,5 %wt) e si osserva che le fibre appaiono prevalentemente orientate nella direzione di rotazione del rullo di raccolta per le soluzioni contenenti il 2 %wt di sale, mentre per quantità maggiori le fibre presentano un'orientazione più casuale.

Le proprietà delle nanofibre così prodotte sono state investigate tramite TGA e DSC, dimostrando in entrambi i casi la presenza di una notevole quantità di acqua adsorbita, quando queste contengono ancora il sale di processo, che diminuisce a seguito della rimozione dell'elettrolita, senza però poter essere eliminata completamente.

Prove di sforzo/deformazione in modalità di trazione condotte su campioni sia lavati che non lavati e in direzioni ortogonali fra loro dimostrano che le proprietà migliori corrispondono ai campioni di fibre lavate sollecitate secondo l'allineamento preferenziale delle fibre stesse. Da notare però che anche quelle fibre che nelle micrografie SEM presentano un aspetto isotropo, senza allineamento preferenziale, al momento della valutazione delle prove meccaniche mostrano un comportamento anisotropo. Si nota inoltre che la presenza di sale peggiora decisamente le prestazioni meccaniche della membrana.

Per valutare gli effetti che la presenza di nanofibre e sale possono avere sul processo di reticolazione sono state quindi studiate le cinetiche di reticolazione di una resina epossidica mediante DSC. Le analisi sono state realizzate su resina tal quale e su resina impregnata su nanofibre sia lavate e che non lavate. Si osserva che il grado di conversione ottenibile in presenza delle nanofibre al termine della reazione è notevolmente più basso di quello mosirato per la resina da sola. Tutto ciò implica una possibile interazione chimica tra le nanofibre, e l'umidità a loro connessa, e la matrice che porta ad avere una diminuzione del grado di avanzamento della reazione di reticolazione a parità di condizioni

applicate. Occorre quindi ripensare il ciclo di cura del composito quando in presenza di nanofibre di PMIA.

Infine per valutare il contributo che una membrana nanofibrosa, lavata e non lavata, di PMIA può apportare al comportamento alla fiamma di un materiale, sono state eseguite analisi al cono calorimetro applicando tali membrane a compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica e al legno. Quando lo strato di nanofibre *meta*-aramidiche viene inframmezzato fra strati di preimpregnato nella fase di laminazione del composito non si riscontrano modifiche sostanziali nel comportamento alla fiamma tra il materiale non additivato e quello fibro-modificato: le membrane fin qui utilizzate sono però molto sottili e l'applicazione di tappetini di spessore maggiore potrebbe portare a un miglioramento delle prestazioni. I campioni sia di composito che di legno ricoperti con lo strato nanofibroso esposto all'esterno invece mostrano un deciso miglioramento del tempo di ignizione del materiale, anche in presenza di strati sottili di nanofibre, senza alterare significativamente i valori di HRR, THR. Il ritardo nel tempo di ignizione rispetto al solo legno dei campioni contenenti nanofibre lavate si aggira sui 60 secondi mentre quelli contenenti nanofibre non lavate mostrano un ritardo minore, variabile tra i 15-30 secondi.

5 Parte sperimentale

5.1 Reagenti e materiali

Il PMIA (poli-*m*-fenilen isoftalamide, Sigma – Aldrich) in fibre è stato previamente seccato in stufa a 110°C per almeno due ore prima dell'uso.

La DMAc (N,N-dimetilacetammide, Sigma – Aldrich) è stata distillata a 87°C e 25 mmHg e mantenuta sotto azoto.

Il lito cloruro (Sigma – Aldrich) è stato tenuto in stufa per almeno un giorno prima dell'utilizzo, in quanto molto igroscopico.

La resina epossidica utilizzata per le prove cinetiche è stata gentilmente offerta dalla ditta Reglass.

5.2 Strumenti e metodi

- **Le micrografie SEM (microscopio elettronico a scansione)** sono state eseguite con un microscopio SEM da banco.
- **Le analisi termogravimetriche (TGA)** sono state eseguite con uno strumento della TA Instruments modello SDT-600; le misure sono state effettuate tutte in crogioli di allumina contenenti circa 10 mg di campione. La rampa di riscaldamento utilizzata è stata di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a 600°C.
- **Le analisi calorimetriche** sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione modulato TA Instruments Q2000 collegato al sistema di raffreddamento RCS; le misure sono state fatte in crogioli di alluminio contenenti circa 1-3 mg di campione e le rampe utilizzate per eseguire le misure sono state 10°C/min e 20°C/min con una temperatura massima raggiunta variabile tra 200 e 240°C. Lo studio della cinetica di reticolazione della resina è stato effettuato con la stessa strumentazione in condizioni isoterme e i campioni, 1-3 mg di materiale, sono stati inseriti anche in questo caso in crogioli di alluminio sia con chiusura ermetica che con chiusura standard. I campioni contenenti solo resina sono stati inseriti nella fornace preriscaldata alla temperatura desiderata Tiso (Tiso=120, 130, 140, 150°C) e mantenuti in isoterma per tempi differenti, da 30 minuti per le temperature più alte fino a 720 minuti per quelle più basse. Successivamente il campione è stato raffreddato a 0°C e poi riscaldato nuovamente ad una velocità di 20°C/min fino a 200°C. Per quanto riguarda i campioni contenenti sia resina che tappetino, questi sono stati mantenuti in isoterma a 70°C per un'ora, riscaldati a 120, 140°C per 720

minuti raffreddati a -50°C e infine riscaldati nuovamente ad una velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 300°C .

- **Le proprietà alla fiamma** dei compositi sono state valutate con cono-calorimetro della FTT, progettato per adempiere alle norme ASTM E1354/ISO 5660. Tutte le prove sono state eseguite a una potenza di 35 KW, in atmosfera con concentrazione di ossigeno controllata e in presenza di un innesco.
- **I compositi sono stati laminati** e curati in autoclave presso Grafite Compositi - Castel San Pietro Terme (BO).
- **Le prove di trazione** sono state realizzate con uno strumento di marca Instron Serie 5960.

5.3 Preparazione dei campioni

5.3.1 Preparazione soluzioni di PMIA

Le soluzioni di PMIA sono state preparate sciogliendo il polimero in una soluzione pre-constituita di sale. Tale soluzione è stata realizzata dissolvendo il sale asciutto in DMAc sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente per almeno 2 ore, i contenitori utilizzati sono palloni da 50 ml chiusi o fiale cilindriche con tappo a vite. Il LiCl è stato pesato ed è stata aggiunta ad esso la quantità di solvente necessaria. Una volta solubilizzato completamente il sale è stato aggiunto il Nomex e si è controllato visivamente il grado di avanzamento della solubilizzazione del polimero. La soluzione è stata lasciata in stufa a 70°C fino a raggiungere la dissoluzione della maggior parte del polimero aggiunto, quindi sono stati eseguiti vari “cicli” di agitazione su piastra magnetica e riscaldamento, alla medesima temperatura, fino ad ottenere una soluzione omogenea. Le soluzioni preparate sono state preparate variando la quantità di sale (2-2,5-3,5 % wt/wt) e sono state ottenute le soluzioni elencate in Tabella 5.1

Tabella 5.1: Soluzioni di PMIA in DMAc e LiCl

Soluzione	PMIA (% wt/wt)	LiCl (% wt/wt)
PMIA 14-2	14	2
PMIA 14-2,5	14	2,5
PMIA 14-3,5	14	3,5

5.3.2 Prove di trazione di membrane nanofibrose

Per eseguire le prove di trazione su membrane nanofibrose si è scelto di utilizzare dei provini delle dimensioni di 20 mm di larghezza e di 45 mm di tratto utile. Lo strumento utilizzato è un dinamometro di marca “Instron” e il programma utilizzato per eseguire le trazioni è stato di 5 mm/min utilizzando una cella di carico di 10 kN. Per ogni tipologia di campione sono stati realizzati almeno 5 prove ed è stata applicata una maschera di carta sul campione di membrana mediante un adesivo in modo da evitare stress tensionali o il danneggiamento del campione durante i movimenti di taratura dello strumento.



Figura 5.1: Provino dopo trazione

5.3.3 Preparazione provini in fibra di carbonio per prova al cono calorimetro

I campioni CI Bianco e CI PMIA sono stati preparati partendo da prepreg di fibra di carbonio di dimensioni 10 x 10 cm e incorporando il tappetino di Nomex sulla superficie di questi in modo tale da ricoprirne completamente i bordi, il lato superiore e parte di quello inferiore. Successivamente, dopo aver avvolto i provini nel tappetino di Nomex, è stato preparato il sacco da vuoto per il processo di cura e il tutto è stato lasciato sotto vuoto per almeno due ore e mezza in modo da far penetrare una parte della resina contenuta nel prepreg nel tappetino.



Figura 5.2: Preparazione dei campioni CI Bianco e CI PMIA

Il ciclo di cura utilizzato è stato:

1. Rampa di riscaldamento fino a 80°C in 30 minuti;
2. Isotherma a 80°C per 60 minuti (necessario per impregnare il tappetino di resina);
3. Rampa di riscaldamento fino a 135°C in 30 minuti;
4. Isotherma a 135°C per 120 minuti (La temperatura scelta è maggiore di quella di reticolazione della resina in quanto la presenza del tappetino modifica la velocità e la temperatura di reticolazione);



Figura 5.3: Campioni CI Bianco e CI PMIA dopo il processo di cura

Terminato il ciclo di cura il materiale è stato lasciato raffreddare e una volta a temperatura ambiente è stato rimosso il sacco a vuoto ottenendo così i provini finiti.

I campioni CV Bianco e CV PMIA sono stati preparati utilizzando prepreg di fibra di carbonio, i quali avevano già subito il processo di cura, di dimensioni 10 x 10 cm. Il tappetino di PMIA è stato applicato sulla superficie dei provini mediante l'utilizzo di una vernice ed è stato posto in modo tale da ricoprire completamente i bordi, il lato superiore e parte di quello inferiore del campione.

5.3.4 Preparazione provini in legno per prova al cono calorimetro

I campioni LC Bianco, LC PMIA NL e LC PMIA L sono stati preparati partendo da una lastra di compensato da cui sono stati ritagliati dei quadrati di dimensioni 10 x 10 cm. I campioni sono stati spalmati di colla vinilica e il tappetino di PMIA è stato incorporato sulla superficie di questi in modo tale da ricoprirne completamente i bordi, il lato superiore e parte di quello inferiore.



Figura 5.4 Campioni LC Bianco, LC PMIA NL e LC PMIA L

Successivamente, dopo aver avvolto i provini nel tappetino di PMIA, entrambi i lati sono stati premuti con un rullo per far penetrare meglio l'adesivo nelle fibre. Il provino è stato quindi lasciato in stufa a 70°C per 20 minuti in modo da far asciugare completamente la colla.

I campioni LV Bianco, LV PMIA NL e LV PMIA L sono stati preparati partendo da una lastra di compensato da cui sono stati ritagliati dei quadrati di dimensioni 10 x 10 cm. I campioni sono stati spalmati di vernice e il tappetino di PMIA è stato incorporato sulla superficie di questi in modo tale da ricoprirne completamente i bordi, il lato superiore e parte di quello inferiore. Successivamente, dopo aver avvolto i provini nel tappetino di PMIA, entrambi i lati sono stati premuti con un rullo per far penetrare meglio l'adesivo nelle fibre. Il provino è stato quindi lasciato in stufa a 70°C per 20 minuti in modo da far asciugare completamente la colla.

6 Bibliografia

- [1] C. Shi, "Materials Comprehensive Dictionary." Chemical Industry Press, Beijing, 1994.
- [2] R. M. Wang, S. R. Zheng, and Y. P. Zheng, *Introduction to polymer matrix composites*. 2011.
- [3] E. Duemichen, M. Javdanitehran, M. Erdmann, V. Trappe, H. Sturm, and U. Braun, "Analyzing the network formation and curing kinetics of epoxy resins by in situ near-infrared measurements with variable heating rates," *Thermochim. Acta*, vol. 616, pp. 49–60, 2015.
- [4] L. Henry and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*. New York, 1982.
- [5] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkijy, "Glycidyl Ether Reactions with Amines," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 94–97, 1956.
- [6] H. Q. Pham and J. M. Marks, "Epoxy Resins," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 13, pp. 156–238, 2012.
- [7] J. M. Barton, *The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions*. 1985.
- [8] P. K. Mallik, *Fiber- Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. 2007.
- [9] J. Kim and D. H. Reneker, "Mechanical Properties of Composites Using Ultrafine Electrospun Fibers," *Polym. Compos.*, vol. 20, no. 1, 1999.
- [10] L. Mazzocchi, E. D. Angelo, T. Benelli, J. Belcari, T. M. Brugo, A. Zucchelli, L. Mazzocchi, E. D. Angelo, T. Benelli, and J. Belcari, "Poly-m-aramid nanofiber mats : Production for application as structural modifiers in CFRP laminates," in *VIII International Conference on "Times of Polymers and Composites"*, 2016, vol. 20016, no. May.
- [11] A. Greiner and J. H. Wendorff, "Electrospinning : A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers Angewandte," *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 46, pp. 5670–5703, 2007.
- [12] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode," *J. Electrostat.*, vol. 22, pp. 135–159, 1989.
- [13] D. H. Reneker and A. L. Yarin, "Electrospinning jets and polymer nanofibers," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 10, pp. 2387–2425, 2008.
- [14] P. N. B. Reis, J. A. M. Ferreira, J. D. M. Costa, and A. M. Pereira, "Interlaminar

- fracture in woven carbon / epoxy laminates,” *Frat. ed Integrità Strutt.*, vol. 30, pp. 431–437, 2014.
- [15] G. Tsai and J. Chen, “Effect of stitching on Mode I strain energy release rate,” *Compos. Struct.*, vol. 69, pp. 1–9, 2005.
- [16] M. B. Dow and H. B. Dexter, “Development of Stitched , Braided and Woven Composite Structures in the ACT Program and at Langley Summary,” no. November, 1997.
- [17] R. M. Howard, W E Gossard, Terry Jones, “Composite laminate free-edge reinforcement with U-shaped caps. Part I - Stress analysis.,” *AIAA J.*, vol. 27, no. 5, pp. 610–616, May 1989.
- [18] W. E. Howard, T. J. Gossard, and R. M. Jones, “Composite Laminate Free-Edge Reinforcement with U-Shaped Caps Part I : Stress Analysis,” *AIAA J.*, vol. 27, no. 5, pp. 610–616, 1988.
- [19] W. S. Chan and O. O. Ochoa, “Edge delamination resistance by a critical ply termination,” *Key Eng. Mater.*, vol. 37, pp. 285–304, 1989.
- [20] D. F. Adams, L. A. Carlsson, and R. B. Pipes, *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, F, 2003.
- [21] M. Bruyneel and D. Granville, “An industrial solution to analyse delamination,” *JEC Compos. Mag.*, no. June, pp. 44–46, 2008.
- [22] A. R. Horrocks, B. K. Kandola, P. J. Davies, S. Zhang, and S. A. Padbury, “Developments in flame retardant textiles e a review,” vol. 88, 2005.
- [23] M. Rakotomalala, S. Wagner, and M. Döring, “Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications,” *Materials (Basel)*., vol. 3, pp. 4300–4327, 2010.
- [24] J. Vogt, A. Ciba-Geigy, and K. A. Forschungszentrum, “Thermal analysis of epoxy-resins: Identification of decomposition products,” *Thermochim. Acta*, vol. 85, pp. 407–410, 1985.
- [25] N. Saba, M. Jawaid, M. T. Paridah, and O. Y. Al-othman, “A review on flammability of epoxy polymer , cellulosic and non-cellulosic fiber reinforced epoxy composites,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 27, no. 22 December 2015, pp. 577–590, 2016.
- [26] B. Scharrel and T. R. Hull, “Development of fire-retarded materials — Interpretation of cone calorimeter data,” *Fire Mater.*, vol. 31, no. May, pp. 327–354, 2007.

- [27] R. Palazzetti, A. Zucchelli, C. Gualandi, M. L. Focarete, L. Donati, G. Minak, and S. Ramakrishna, "Influence of electrospun Nylon 6,6 nanofibrous mats on the interlaminar properties of Gr-epoxy composite laminates," *Compos. Struct.*, vol. 94, no. 2, pp. 571–579, 2012.
- [28] A. Zucchelli, M. L. Focarete, C. Gualandi, and S. Ramakrishna, "Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, pp. 339–349, 2011.
- [29] M. Jassal and S. Ghosh, "Aramid fibres - An overview," *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 27, pp. 290–306, 2002.
- [30] L. Yao, C. Lee, and J. Kim, "Fabrication of Electrospun Meta-aramid Nanofibers in Different Solvent Systems," *Fibers Polym.*, vol. 11, no. 7, pp. 1032–1040, 2010.
- [31] S. Ryu and S. Kwak, "Effect of salt removal and heat-pressing treatments on mechanical properties of electrospun meta -aramid nanofibres Su-Yeol Ryu and Seung-Yeop Kwak * Myung-Kyu Park," *Int.J. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 426–437, 2016.
- [32] L. Opaliki, M.; Kenny, J. M.; Nicolais, "Cure Kinetics of Neat and Carbon-Fiber-Reinforced TCDDM / DDS Epoxy Systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, pp. 1025–1037, 1996.
- [33] M. R. Kamal and S. Sourour, "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 59–64, 1973.
- [34] M. Opalicki, J. M. Kenny, and L. Nicolais, "Cure Kinetics of Neat and Carbon-Fiber-Reinforced TCDDM / DDS Epoxy Systems," *J. Appl. Polym.*, vol. 61, pp. 1025–1037, 1996.
- [35] S. Sourour and M. R. Kamal, "Differential Scanning Calorimetry Of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics," *Thermochim. Acta*, vol. 14, pp. 41–59, 1976.
- [36] T. J. M. and J. R. H. Jonghyun Kim, "Cure Kinetic Model, Heat of Reaction, and Glass Transition Temperature of AS4/3501-6 Graphite–Epoxy Prepregs," *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 21, pp. 2479–2498, 2016.
- [37] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011.
- [38] J. Kim, T. J. Moon, and J. R. Howell, "Cure Kinetic Model, Heat of Reaction, and Glass Transition Temperature of AS4/3501-6 Graphite -Epoxy Prepregs," *J.*

Compos. Mater., vol. 36, pp. 2479–2497, 2002.

[39] DuPont, “Technical Guide for NOMEX Brand Fiber,” vol. 2001, 2001.